



LIBRARY

Brigham Young University

From

Call No.

660

Acc. No.

86461

F52

g

MSC

Handbuch der chemischen Technologie.

Von

Dr. Ferdinand Fischer

Professor an der Universität Göttingen.

15. umgearbeitete Auflage.

1. bis 11. Auflage von R. von Wagner.

V. 1. Inorganik
1. Band: Unorganischer Theil.

Mit 607 Abbildungen.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1900.

Handbuch
der
86461
chemischen Technologie.

Von
Dr. Ferdinand Fischer
Professor an der Universität Göttingen.

15. umgearbeitete Auflage.
1. bis 11. Auflage von R. von Wagner.

1. Band: Unorganischer Theil.
Mit 607 Abbildungen.

Leipzig
Verlag von Otto Wigand.
1900.

Vorwort.

Die erste Auflage der Chemischen Technologie von Rud. Wagner erschien im Jahre 1850. Im Herbst 1880 erschien bereits die 11. Auflage; am 1. October 1880 starb Wagner. Im März 1885 erschien die vom Verf. umgearbeitete 12. Auflage, bei welcher noch die Anordnung Wagner's beibehalten war, die aber bei der 13. Auflage (1889) verlassen werden musste, weil sie die Uebersicht zu sehr erschwerte; diese Bearbeitung wurde bereits als völlig selbstständig anerkannt (J. 1890, 608). Die nächste Auflage erschien im Jahre 1893.

Schon vor 2 Jahren war eine neue Auflage erforderlich. Wegen sonstiger Arbeiten konnten aber bis Herbst 1899 nur die ersten 22 Bogen fertig gestellt werden und in diesem Sommer die Gruppen III und IV. Damit ist der unorganische Theil (einschl. Brennstoffe und Sprengstoffe) des Handbuches abgeschlossen und erscheint als erster Band; der zweite Band, enthaltend den organischen Theil, folgt baldigst.

Die vorliegende 4. (und mit Einrechnung der Wagner'schen die 15.) Auflage musste den gewaltigen Fortschritten auf diesem Gebiete entsprechend zum grossen Theil wieder völlig umgearbeitet werden; mehrere Abschnitte (elektrische Herstellung von Alkalien und Chlor, Carbide u. dgl.) wurden neu eingefügt, die übrigen Abschnitte überall ergänzt, unter möglichst vollständiger Angabe der Literatur (der Kürze wegen ist meist auf Fischer's Jahresberichte der chem. Technologie = J. verwiesen). —

Karl Karmarsch¹⁾ schrieb 1872: „Der Technologie wird nicht selten — freilich nur von Solchen, welche ihr Wesen und ihre Zielpunkte nicht verstehen²⁾ — der Charakter einer gesonderten Wissenschaft abgesprochen. Man meint, ihr ganzer Inhalt sei aus Bruchstücken der Chemie und der Maschinenmechanik zusammengestellt. Der beste Beweis gegen dieses schiefe Urtheil liegt in der Erfahrung, dass so wenig Chemiker und Maschinenkundige zugleich Technologen sind“³⁾.

Bekanntlich wurde die Technologie⁴⁾ als Wissenschaft durch Beckmann⁵⁾,

1) Karmarsch: Geschichte der Technologie (München, 1872) S. 4.

2) Vgl. Chem. Industrie 1897, 487.

3) Vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 687, 758 u. 1167.

4) *Λόγος τῆς τέχνης* — die Vernunft des Gewerbes.

5) Joh. Beckmann: Anleitung zur Technologie oder zur Kenntniss der Handwerke, Fabriken und Manufacturen (Göttingen).

Prof. an der Universität Göttingen, begründet und gelehrt¹⁾. Besonders die chemische Technologie wurde ein halbes Jahrhundert hindurch an den deutschen Universitäten gepflegt, dann fingen auch die neugegründeten Gewerbeschulen, polytechnischen Schulen an sich an der weiteren Ausbildung dieser Wissenschaft betheiligen²⁾. In den letzten 50 Jahren wurde aber besonders an technischen Hochschulen chemische Technologie gelehrt, während die Universitäten dieselbe meist vernachlässigten und erst seit einigen Jahren — mit Recht — wieder aufgenommen haben.

Sehr oft werden technische Chemie und chemische Technologie verwechselt; mögen daher noch folgende Erklärungen festgestellt werden:

Technische Chemie ist (wie auch Nahrungsmittelchemie, gerichtliche, analytische, physiologische, landwirthschaftliche u. s. w. Chemie) ein Zweig der angewandten Chemie, ist die Chemie in Anwendung auf die Technik.

Sie behandelt daher lediglich die chemischen Processe, welche in der Technik vorkommen, Apparate nur, soweit sie für das Verständniss der chemischen Vorgänge erforderlich sind. Wirthschaftliche Fragen, Statistik u. s. w. kommen nicht in Betracht.

Dagegen ist chemische Technologie die wissenschaftliche Lehre von der chemischen Technik. Sie beschränkt sich nicht — wie die technische Chemie — auf die chemischen Reactionen, welche in der Technik Verwendung finden, sondern behandelt die betreffenden Zweige der Industrie als solche. Es sind also auch die Rohstoffe und Zwischenproducte, die zur vortheilhaften Verarbeitung derselben erforderlichen Apparate, die gewonnenen Producte, Nebenproducte und Abfälle, die Beziehungen der einzelnen Fabrikationszweige zu einander, unter Berücksichtigung der wirthschaftlichen Bedeutung derselben wissenschaftlich zu behandeln.

Dieses waren die Gesichtspunkte, welche mich auch bei dieser Neubearbeitung des „Handbuches“ leiteten.

Göttingen, August 1900.

(Hohestr. 1.)

Der Verfasser.

1) Sein betr. Buch erschien im J. 1777. Gegen Ende des 18. Jahrh. war nach den Vorlesungsverzeichnissen die Technologie an der Universität Göttingen in folgender Weise vertreten:

Sommer 1797.

Beckmann: Technologie 5 St.

Mehlbürg: Technologie 5 St.

Canzler: Waarenkunde 4 St.

Lentin: Technische Chemie 5 St.

Lentin: Oekonomische Chemie 5 St.

2) Vgl. besonders F. Fischer: Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemikerexamen (Braunschweig, 1897). — Derselbe: Chemische Technologie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands (Braunschweig, 1898).

Inhalt.

I. Abschnitt.

Technologie der Brennstoffe.

(Seite 1 bis 153.)

Die Brennstoffe und deren Verarbeitung 1. Wärmemessung 2. Werthbestimmung
r Brennstoffe 6. Brennwerth 9. Holz 10. Torf 16. Braunkohle 17. Steinkohle 18. Press-
thlen 21. Koks 22.

Entgasung, Vergasung, Verbrennung 31. Generatorgas 37. Mischgas 44.
wassergas 48.

Feuerungsanlagen 50. Beurtheilung derselben 55. Feuerungsroste 58. Dampfkessel-
uerungen 61. Zimmerheizung 65. Gasfeuerungen 71.

Leuchtgas 77. Retortenöfen 78. Ausbeute 82. Reinigung 86. Untersuchung 90. Car-
rirtes Wassergas 93. Oelgas 95. Acetylen 98.

Erdöl 99. Verarbeitung 104. Mineralschmieröl 116.

Paraffin- und Solaröl 118. Braunkohlenschweelerei 119. Verarbeitung des Theeres
10. Bituminöse Schiefer 126. Kerzen 128.

Beleuchtung 130. Lichtmessung 131. Kerzenbeleuchtung 133. Lampen 134. Spiritus-
euchtung 138. Gasbeleuchtung 139. Acetylenbeleuchtung 145. Elektrische Beleuchtung 149.
rgleichung der Beleuchtungsarten 151.

II. Abschnitt.

Metallgewinnung.

(Seite 154 bis 354.)

Allgemeines 154.

Eisen 163. Eisenerze 163. Hochöfen 164. Wärmeverhältnisse des Hochofens 172. Hoch-
engase 177. Eisenanalysen 180. Schlacken 182. Eisenuntersuchung 184. Eisengiesserei 185.
usseisen aus Erzen 191. Herdfrischen 193. Puddelprocess 194. Siemens-Martinverfahren 197.
essemervverfahren 202. Stahl 210. Kleingefüge des Eisens 215. Stahlarten 221. Statistik 225.

Mangan 225.

Kobalt 227. Kobaltfarben 227.

Nickel 227. Mond's Verfahren 232.

Wolfram und Chrom 234.

Kupfer 234. Bessemern 240. Elektrolytische Verfahren 245. Galvanoplastik 253. Statistik
t. Kupferlegirungen 254.

Blei 256. Elektrolytische Verfahren 263. Statistik 264.

Silber 265. Bleientsilberung 265. Elektrolytische Verfahren 279. Amalgamation 283.
orirung 285. Hyposulfitverfahren 287. Statistik 290. Silberlegirungen 290.

Gold 293. Chlorirung 295. Transvaal-Verfahren 296. Goldscheidung 299. Statistik 300.
 Goldlegirungen 303.
 Platin 305.
 Zinn 307. Weissblech 311.
 Wismuth 312.
 Antimon 313. Elektrolytisch 315.
 Arsen 317. Arsenigsäure 317.
 Quecksilber 319. Statistik 328.
 Zink 328. Elektrolytische Verfahren 331. Statistik 336.
 Cadmium 337.
 Natrium, Kalium und Lithium 337. Elektrolytische Verfahren 339.
 Aluminium 342. Verwendung 348. Legirungen 350. Goldschmidt's Verfahren 352.
 Statistik 353.
 Magnesium 354.

III. Abschnitt.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

(Seite 355 bis 686.)

Wasser 355. Verwendung 357. Reinigung 362. Mineralwasser 371. Abwasser 373.
 Kältemaschinen 374.
 Schwefel 377. Gewinnung aus Schwefligsäure 380.
 Schwefelkohlenstoff 382. Schwefelchlorür 386.
 Schwefligsäure 386. Röstöfen 387. Flüssige Schwefligsäure 392. Verbindungen derselben 394.
 Schwefelsäure. Räuchende Schwefelsäure 395. Bleikammern 396. Bleikammerprocess 409. Schwefelsäureconcentration 413. Schwefelsäureanhydrid 423.
 Ammoniak und Ammoniumverbindungen 427; aus Gaswasser 427. Salmiak 428.
 Sonstige Salze 437.
 Chlornatrium und Salinenwesen 439. Statistik 448.
 Kalisalze 449. Kaliumcarbonat 454. Melassepotasche 456. Wollschweiss 459. Aetzkali 460.
 Sulfat und Soda 462. Natriumsulfat 462. Soda 465. Leblancverfahren 466. Sodarückstände 474. Ammoniaksoda 483. Aetznatron 494. Natriumsuperoxyd 498. Statistik 500.
 Chlorindustrie 500. Salzsäure 500. Chlor 504. Chlor aus Chlormagnesium 505.
 Chlorkalk 515. Chloralkali 520. Kaliumchlorat 521. Natriumchlorat 522. Thermochemie 523.
 Elektrolytische Herstellung von Chlor, Alkalien u. dgl. 527; aus geschmolzenen Chloriden 528; aus Lösungen 530. Elektroden 530. Diaphragmen 531; mit Quecksilberkathode 540. Bleichflüssigkeiten 551. Alkalichlorat 554. Perchlorate 558. Alkalipercarbonate 559.
 Alkalipersulfate 559.
 Brom 561.
 Jod 564.
 Salpetersäure und Nitrate 568. Natronsalpeter 561. Kalisalpeter 569. Natriumnitrit 570. Salpetersäure 572. Rauchende Salpetersäure 576.
 Sprengstoffe 578. Schiesspulver 578. Feuerwerkerei 585. Nitroglycerin 585. Schießbaumwolle 587. Collodiumwolle 593. Nitrostärke 593. Rauchschwache Pulver 596. Sicherheitsprengstoffe 601. Knallquecksilber 606.
 Phosphor 608. Elektrische Verfahren 609. Amorpher Phosphor 611.
 Zündmittel 613.
 Phosphate, künstliche Düngmittel 615. Superphosphat 617. Schlacken 622.
 Borsäure und Borax 623. Borsäure aus Boronatrocalcit 623. Borax 624.

Aluminiumverbindungen 628. Alaun 628. Aluminiumsulfat 630. Thonerdehydrat 633. Ultramarin 633.
 Zinn-, Arsen- und Antimonverbindungen 639.
 Gold-, Silber- und Quecksilberverbindungen 643.
 Kupferverbindungen 644.
 Zink- und Cadmiumverbindungen 647.
 Bleiverbindungen 649. Bleiweiss 650. Sicherheitsvorschriften 655.
 Chromverbindungen 655. Natriumdichromat 655. Bleichromate 659. Chromoxyd-
 stoffe 663.
 Mangan- und Eisenverbindungen. Permanganat 664. Eisenvitriol 665.
 Gesetz betr. die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben 666.
 Thorerde, Baryt. Thornitrat 667. Baryumverbindungen 668.
 Carbide. Carborundum 668. Calciumcarbid 670.
 Kohlensäure, Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd. Kohlensäure, flüssige 678.
 Sauerstoff 680. Flüssige Luft 682. Ozon 684. Wasserstoffsuperoxyd 685.

IV. Abschnitt.

Glas, Thonwaaren und Mörtelstoffe.

(Seite 687 bis 776.)

Glasfabrikation. Geschichte 687. Glaszusammensetzung 688. Löslichkeit des Glases 691.
 farbiges Glas 694. Glasherstellung 698. Glasöfen 700. Wasserglas 709. Tafelglas 709. Hohl-
 glas 713. Optisches Glas 716. Buntglas 718. Glasätzen 723. Eisenemailiren 724.
 Thonwaaren. Thonanalysen 726. Thonverarbeitung 727. Feuerfestigkeit 731. Her-
 stellung der Thonwaaren 734. Porzellan 736. Glasur und Scherben 739. Steinzeug 745. Fayence
 748. Töpfergeschirr 751. Ziegel 751. Feuerfeste Steine 757.
 Mörtelstoffe. Gyps 760. Kalk 762. Hydraulischer Kalk 766. Romancement 767.
 Portlandcement 767. Hydraulische Zuschläge 774. Puzzolancement 775.

Anhang. Wirthschaftliche Bedeutung der chemischen Industrie Deutschlands 777. Aus-
 wärtiger Handel des deutschen Zollgebiets im J. 1899 und 1898 777.

Sachregister 782.

I. Abschnitt.

Technologie der Brennstoffe.

Die Brennstoffe und deren Verarbeitung.

Als Brennstoffe bezeichnet man diejenigen organischen Stoffe, welche — entsprechend erwärmt — sich unter Licht- und Wärmeentwicklung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft wesentlich zu Kohlensäure und Wasser verbinden¹⁾. Die vorwiegend zur Wärmeentwicklung verwendeten Brennstoffe: Holz, Torf, Braunkohle und Steinkohle (welche von den wesentlich zur Lichtentwicklung verwendeten Fetten, Erdöl u. dgl. gesondert besprochen werden sollen) bestehen hauptsächlich aus Zellstoff: $C_6H_{10}O_5$ oder sind daraus entstanden, indem durch Abspalten von Wasser, Kohlensäure, Methan u. dgl. kohlenstoffreichere Reste zurückblieben²⁾, wie nachfolgende Zusammenstellung — auf wasser- und aschenfreie Stoffe berechnet und abgerundet — zeigt:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff (+ N)	Brennwerth
	Proc.	Proc.	Proc.	w ³⁾
Holz (S. 10)	49	6	45	4100
Torf (S. 16)	55	5	40	4500
Braunkohle (S. 17)	66	5	29	5700
Steinkohle (S. 18)	86	4	10	8000
Anthracit (S. 19)	94	3	3	8200

Deutschland hat 14 Millionen Hektaren Waldfläche⁴⁾. Nun beträgt im Schwarzwalde der jährliche Zuwachs auf 1 ha Bodenfläche im Mittel 3400 k Fichtenholz, in

1) Ausgeschlossen sind also sowohl Chlor in Wasserstoff u. dgl., wie auch Schwefel, Phosphor, die Metalle.

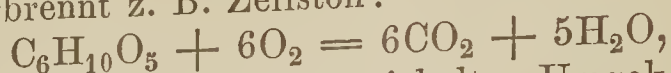
2) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, 1897) S. 457.

3) Abkürzungen der Maasse, Gewichte u. s. w.:

Meter	<i>m</i>	Gramm	<i>g</i>	Hektowärmeeinh. (100 w)	<i>hw</i>
Centimeter	<i>cm</i>	Milligramm	<i>mg</i>	Wärmeeinheit (Kilo)	<i>w</i>
Millimeter	<i>mm</i>	Hektoliter	<i>hl</i>	Grammwärmeeinheit	<i>cal</i>
Cubikmeter	<i>cbm</i>	Liter	<i>l</i>	Meterkilogramm	<i>mk</i>
Hektokilogramm (100 k)	<i>hk</i>	Cubikcentimeter	<i>cc</i>	Pferdestärke	<i>Pf.</i>
Kilogramm	<i>k</i>	Tonne (1000 k)	<i>t</i>		

4) Vgl. Zft. f. angew. Chem. 1897, 480.

den Vogesen 3650 k Buchenholz. Der jährliche Zuwachs an Holz in Deutschland beträgt darnach etwa 50 Millionen Tonnen, wovon etwa 40 Millionen früher oder später zur Verbrennung kommen. Die dabei freiwerdende Wärme (bez. das Licht) lieferte die Sonne. Verbrennt z. B. Zellstoff:



so werden für je 1 k Zellstoff 4200 w entwickelt. Umgekehrt müssen zur Bildung von 1 k Zellstoff:



von den Sonnenstrahlen 4200 w gebunden werden. Darnach entzieht 1 qm Waldfläche den Sonnenstrahlen jährlich durchschnittlich etwa 1400 w, somit, da der Baumwuchs sich wesentlich auf etwa 140 Tage beschränkt, täglich durchschnittlich 10 w. Diese 10 w auf 1 qm oder 100 000 w auf 1 ha Wald entsprechen dem durchschnittlichen täglichen Wärmeunterschied zwischen Wald und öder Fläche, aber auch der Grösse der Nutzbarmachung der Sonnenenergie durch den Wald, welche nur etwa 4 bis 5 Proc. der in unseren Breitengraden verfügbaren Sonnenenergie (auf 1 qm etwa 30 000 w jährlich) ausmachen. Könnte der Baum alle Sonnenenergie binden, so würde es im Walde finster und kalt sein.

Wir verbrauchen jetzt aber nicht nur die zur Zeit von der Sonne gelieferte Wärme, sondern auch die vor Jahrtausenden von Jahren in den Pflanzenresten (Braunkohlen, Steinkohlen) aufgespeicherte Sonnenwärme, ein Kraft- bez. Wärme- und Lichtvorrath, welcher zweifellos täglich geringer und allmählich erschöpft werden wird¹⁾. Es sollte dieses eine ernste Mahnung sein, die Brennstoffe nicht so verschwenden, wie es bisher meist geschieht, wenigstens so lange auf gute Ausnutzung derselben zu achten, als wir noch keine anderen Mittel kennen, Arbeit, Licht, Wärme und Licht in genügender Menge auf andere Weise zu erzeugen. Die Verwendung von Wasserkraften zur Elektrizitätserzeugung ist doch erst ein schwacher Versuch in dieser Richtung.

Die Wichtigkeit, ja Unentbehrlichkeit der Brennstoffe für die ganze Industrie, unseren Breitengraden sogar für das Leben der Menschen überhaupt, rechtfertigt es, wenn wir hier die Verwerthung der Brennstoffe eingehender berücksichtigen, als es sonst meist geschieht.

Wärmemessung.

Geschichte. Das erste Thermometer soll von Galilei im J. 1556 hergestellt sein, jedoch bestritten wird, so dass man in der Regel das erste Thermometer dem C. Drebbel (1618) zuschreibt. Dasselbe besteht aus einer Kugel mit angeschmolzener Röhre, deren Mündung in ein Gefäss mit einer verdünnten Kupfernitratlösung tauchte. Becher (1680) u. A.²⁾ verbesserte diese Luftthermometer durch Berücksichtigung des Druckes der äusseren Atmosphäre u. s. w. Das erste Weingeistthermometer wurde etwa im J. 1640 von Moriani für die Florentiner Akademie hergestellt. Réaumur (1730) verwandte ebenfalls Weingeist, Newton (1701) Leinöl, Fahrenheit in Danzig (1709) zuerst Quecksilber. Das erste Metallthermometer wurde Mortimer (1746) hergestellt. Renaldini (1694) schlug zuerst die Verwendung von Eis und siedendem Wasser zur Feststellung der festen Punkte vor.

Da noch jetzt in England und Nordamerika fast ausschliesslich die Thermometer nach Fahrenheit, sonst aber — namentlich in den Gährungsgewerben u. s. w. — neben den Graden von Celsius auch noch die von Réaumur (de Luc) gebräuchlich sind,

1) Allein Deutschland verbraucht von diesem Wärmevorrath jede Minute rund 1 Million Wärmeeinheiten (vgl. J. 1887, 17).

2) Ausführlich in Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (1886) S. 100 vgl. J. 1887, 20.

werden, so wird die Bemerkung nicht überflüssig sein, dass die Umrechnung derselben in folgender Weise ausgeführt werden kann:

$$\begin{aligned} F. &= \frac{9}{4} R. + 32 = \frac{9}{5} C. + 32 \\ R. &= \frac{4}{9} (F. - 32); C. = \frac{5}{9} (F. - 32) = \frac{5}{4} R. \end{aligned}$$

In diesem Buche werden alle Temperaturgrade nach Celsius angegeben.

Uebersicht der gebräuchlichsten Thermometer. Die bisher gemachten zahlreichen Vorschläge zur Wärmemessung suchen diese Aufgabe zu lösen durch Benutzung folgender Erscheinungen:

1. Ausdehnung fester, flüssiger und luftförmiger Stoffe.
2. Aenderung des Aggregatzustandes.
3. Dissociation; optische und akustische Erscheinungen.
4. Elektrische Erscheinungen.
5. Vertheilung der Wärme.

1. Die Ausdehnung der Metalle hat man namentlich zur Bestimmung hoher Temperaturen benutzt¹⁾. Alle diese Metallthermometer oder Pyrometer sind aber unzuverlässig.

Die wichtigsten Wärmemessvorrichtungen sind die Quecksilberthermometer. Für Temperaturen von 250 bis 350° sind solche zu wählen, deren Raum über dem Quecksilber mit Stickstoff oder Kohlensäure gefüllt ist. Stehen diese Gase unter Druck, so können diese Thermometer bis 400°, selbst bis 550° verwendet werden und bilden dann die bequemste und sicherste Vorrichtung zum Messen solcher Wärmegrade.

Beachtenswerth ist nur die Veränderlichkeit der Thermometer, welche sich nach zwei Richtungen geltend macht. Einmal rückt der Eispunkt und mit demselben die ganze Temperaturscale im Laufe der Zeit langsam in die Höhe (Anstieg), und zweitens erleiden die Angaben nach allen im Gebrauche vorkommenden stärkeren Erwärmungen eine zeitweilige Senkung (Abstieg). Die Grösse des Abstieges hängt wesentlich von der chemischen Beschaffenheit des Glases ab, Thermometer aus leichtflüssigem Kalinatronglase weisen beträchtliche Veränderungen auf, während reines Kali- oder reines Natronglas ein günstigeres Verhalten darstellt (J. 1885, 1234). Die Zusammensetzung dreier von Abbe und Schott in Jena zur Herstellung von Quecksilberthermometern mit unveränderlichem Nullpunkte geeigneter Glassorten (Jenaer Normalglas) ist:

	I	II	III
SiO ₂	67,50	69,00	52,0
Na ₂ O	14,00	14,00	—
ZnO	7,00	7,00	30,0
CaO	7,00	7,00	—
Al ₂ O	2,50	1,00	—
BO ₃	2,00	2,00	9,0
KO ₂	—	—	9,0

Wenngleich diese Thermometer ganz erheblich besser sind als die bisher bekannten, so ist doch eine zeitweilige Vergleichung des Nullpunktes (zerstossenes Eis) und des Siedepunktes des Wassers auszuführen. Für letztere Bestimmung ist die Abhängigkeit des Siedepunktes des Wassers von dem Barometerstande zu beachten:

Barometer	Siedetemperatur
720 mm	98,49°
730	98,88
740	99,26
750	99,63
760	100,00
770	100,36

1) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 7 und 313.

Luftthermometer¹⁾ sind sehr genau, für technische Zwecke aber wenig geeignet.

2. Die Bestimmung hoher Temperaturen²⁾ durch Schmelzen von Metallen und Legierungen wurde wiederholt versucht.

Erhardt und Schertel empfehlen Metallkugeln von 100 bis 150 mg folgender Zusammensetzung:

Zusammensetzung Proc.	Schmelzpunkt	Zusammensetzung Proc.	Schmelzpunkt	Zusammensetzung Proc.	Schmelzpunkt
Silber = Ag	954 ^o	95 Au 5 Pt	1100 ^o	65 Au 35 Pt	1285 ^o
80 Ag 20 Au	975	90 10	1130	60 40	1320
60 40	995	85 15	1160	55 45	1350
40 60	1020	80 20	1190	50 50	1385
20 80	1045	75 25	1220	45 55	1420
Gold = Au	1075	70 30	1255	Platin = Pt	1775

Neuere Bestimmungen von Violle (Compt. rend. 89, 702) ergeben folgende Schmelzpunkte, bezogen auf das Luftthermometer:

Iridium	1950 ^o	Kupfer	1054 ^o
Platin	1775	Gold	1035
Palladium	1500	Silber	954

Dagegen fanden Hollborn und Wien:

Silber	zwischen	954	und	968 ^o ,	im	Mittel	970 ^o
Gold	"	1045	"	1093	"	"	1069
Kupfer	"	1054	"	1097	"	"	1076
Nickel	"	1476	"	1517	"	"	1496
Palladium	"	1500	"	1643	"	"	1572
Platin	"	1757	"	1855	"	"	1806

H. Seger empfahl für hohe Temperaturen aus Glasurgemischen geformte Tetraeder (Normalkegel), welche aus Feldspath, Marmor, Quarz und Zettlitzer Kaolin zusammengesetzt werden; dieselben sind für manche technische Zwecke empfehlenswerth³⁾.

3. Die auf Dissociation und akustischen Erscheinungen beruhenden Wärmemessungen erscheinen aussichtslos; die Wiborg'schen Thermophone sind sehr ungenau. Ob sich das optische Pyrometer von Mesuré und Nouel bewähren wird, ist zweifelhaft (J. 1890, 147).

4. Elektrische Thermometer. Das elektrische Pyrometer von C. W. Siemens ist, wie sich Verf. durch längere Versuche überzeugt hat, zuverlässig, erfordert aber eine sorgfältige Handhabung und ist theuer (fast 500 Mark). — Aehnlich ist das Pyrometer Hartmann und Braun, während das von Le Chatelier thermoelektrische Ströme wendet⁴⁾.

5. Vertheilung der Wärme. Von den hierher gehörenden Wärmemessvorrichtungen sind nur die sogen. Calorimeter zuverlässig. Verf. empfiehlt eine Vorrichtung als bewährt, welche neuerdings folgende Form erhalten hat. Um den Halter zum Erhitzen der durchbohrten Cylinder aus Platin, Nickel oder weichem Schmiedeisen sowohl für lothrechte wie wagrechte Feuerkanäle verwenden zu können und den glühenden Cylinder rasch und sicher in das Wassergefäß zu bringen, dient ein mit entsprechendem Ausschnitt *v* versehener schmiedeiserner Halter *a* (Fig. 1 und 2), an dessen etwa 0,5 m langen Stiel *b* ein Holzgriff *f* geschraubt wird, womit gleichzeitig die Asbestscheibe *d* gegen den Metallring *c* festgehalten wird. Diese Asbestpappe schützt die Hand vor zu arger Hitze und erleichtert die ganze Handhabung der Vorrichtung.

1) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 32 und 319.
2) F. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker. 3. Aufl. 1898.
3) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 325 und 606.
4) F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 615.

ang. Die scharfen Kanten des Metallcylinders *e* sind etwas abgerundet, um das Einwerfen in das Wassergefäß zu erleichtern. — Das Calorimetergefäß *B* (Fig. 3) wird aus starkem Messingblech hergestellt und innen mit Asbestpappe ausgekleidet. Oben ist dasselbe so geformt, dass der starke Rand des aus dünnem, versilbertem Kupferblech hergestellten Gefäßes *A* sicher aufgelegt; an der Berührungsstelle beider wird passend ein dünner Asbest- oder Gummiring gelegt, die Fuge wird durch Lack wasserdicht geschlossen. Ein Asbeststring *m* hält den unteren Theil des Gefäßes *A* fest. Der Siebboden *n* verhindert, dass der eingeworfene Metallcylinder auf den gewölbten Boden des Gefäßes fällt und dadurch zu Wärmeverlusten Veranlassung gibt. Eine mit zahlreichen Oeffnungen versehene Blechhülse *s* sichert den unteren Theil des Thermometers

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

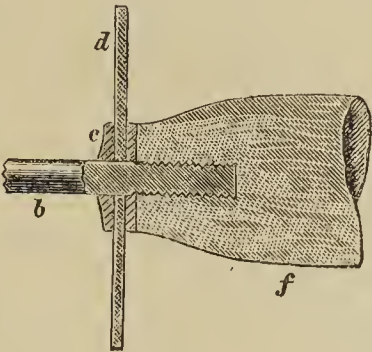
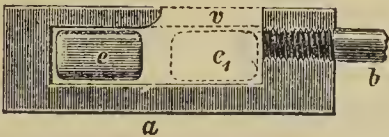
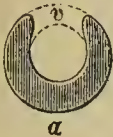
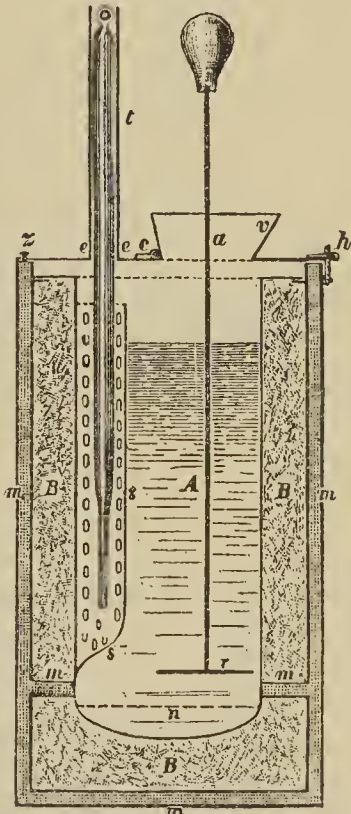
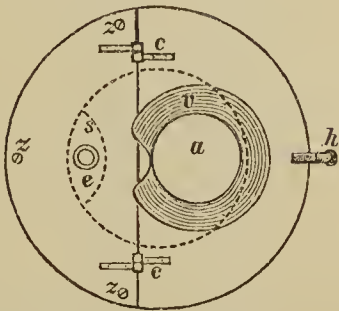


Fig. 4.



verkürzt gezeichnet) *t*, während der obere Theil desselben durch eine geschlitzte Messinghülse *e* geschützt wird. Der Theil des Deckels (Fig. 4), welcher das Thermometer trägt, ist durch Schrauben *z* befestigt, der durch Gelenke *c* damit verbundene andere Theil kann durch einen Haken *h* gehalten werden. Die Einwurföffnung *a* ist mit einem dem Thermometer gegenüber ausgeschnittenen Trichterrand *v* versehen, welcher zur Vermeidung der Berührung durch den rührenden Cylinder mit Asbestpapier ausgekleidet werden kann. Der Raum zwischen beiden Gefäßen *A* und *B* wird mit leichten Federn (Daunen) gefüllt.

Bei der Verwendung dieser Vorrichtung legt man den Cylinder *e* durch die Oeffnung *v* in den Halter *a* (Fig. 1) ein, setzt diesen Theil der zu messenden Temperatur aus, fasst dann mit der linken Hand den Knopf des Rührers *r* (Fig. 3), mit der rechten den Griff *f* (Fig. 2), bringt durch leichten Ruck den Cylinder *e* in die Lage *e*₁, und lässt ihn durch halbe Drehung der rechten Hand in das Wassergefäß *A* fallen, bewegt den Rührer auf und ab und liest ab, sobald das Thermometer die höchste Temperatur zeigt. — Bei Verwendung eines 20 g schweren Platin-cylinders verwendet man ein kleineres Calorimetergefäß und so viel Wasser, dass der Gesamtwasserwerth 125 g Wasser entspricht.

Zeigt das Thermometer vor dem Einwerfen des Metallcylinders *t*₁^o, nachher *t*^o, beträgt somit die Temperaturzunahme *t* — *t*₁, so ist die gesuchte Temperatur = *T* + *t*. Für Platin ergeben sich folgende Werthe:

<i>T</i>	<i>t</i> — <i>t</i> ₁	
	1 k Wasserw. 1 k Platin	120 g Wasserw. 20 g Platin
400 ^o	13,16	2,19
600	20,10	3,35
800	27,28	4,55
1000	34,70	5,78

Demnach bei 20 g Platin und 120 g Wasserwerth:

$t - t_1$	T	Für je $\frac{1}{10} (t - t_1)$
2 ⁰	366 ⁰	17 ⁰
3	540	17
4	710	16
5	874	16
6	1034	16
7	1190	

Der allgemeinen Anwendung des Platins steht leider der hohe Preis desselben entgegen. Man verwendet daher auch reines Nickel, welches sich vor dem Eisen durch Beständigkeit und gleichmässige spec. Wärme auszeichnet:

T	$t - t_1$ 1 k Wasserw. und 1 k Nickel	$t - t_1$ 250 g Wasserw. 20 g Nickel
400 ⁰	51	4,08
600	78	6,24
800	108	8,64
1000	140	11,20
1200	173	13,84

Demnach bei 250 g Wasser und 20 g Nickel:

$t - t_1$	T	Für je $\frac{1}{10} (t - t_1)$
4 ⁰	393 ⁰	9 ⁰
5	486	9
6	580	8
7	663	8
8	747	8
9	830	8
10	910	8
11	985	8
12	1060	8
13	1140	8

Ist z. B. bei Verwendung von Platin die Temperatur des Wassers $t_1 = 12,0^0$, nach Einwerfen des Platincylinders $t = 17,1^0$, $t - t_1$ somit $= 5,1^0$, so erhält man für

$$\left. \begin{array}{l} 5^0 = 874^0 \\ 0,1 = 16 \\ \text{dazu } t = 17 \end{array} \right\} 907^0$$

Werthbestimmung der Brennstoffe.

Der Werth der zur Wärmeentwicklung bestimmten Brennstoffe ist vorwiegend durch die bei der Verbrennung frei werdende Wärmemenge, d. h. den Brennwerth bedingt. Oft bestimmt man Wasser, Asche, Schwefel (besonders beachtenswerth in Sodafabriken, Hütten u. dgl.), Stickstoff (besonders für Ammoniakgewinnung), da auch Kohlenstoff und Wasserstoff.

Probenahme: Von jeder (bez. jeder 2.) Ladung (Karre, Korb u. dgl.) der zugeführten Kohle wird eine Schaufel voll in eine mit einem Deckel versehene Kiste geworfen; die Kohle wird dann zerschlagen, gemischt auf einer ebenen Fläche quadratisch ausgebreitet und durch beide Diagonalen in 4 Th. getheilt. Zwei einander gegenüber liegende Theile werden für die Probe genommen, die beiden anderen wieder zerkleinert und gemischt, und wird in dieser Weise fortgefahren, bis eine Probemenge von etwa 2 k übrig bleibt, welche in eine gut schliessende Flasche gefüllt werden. Für genauere Untersuchungen empfiehlt es sich, auch von der zurückgelegten Hälfte in gleicher Weise eine Durchschnittsprobe zu nehmen und diese getrennt zu untersuchen. Da während dieser Probenahme bereits ein Wasserverlust zu befürchten ist, so werden von Zeit zu Zeit kleinere Durchschnittsproben von etwa 50 g in gewogenen Probegläschen mit Gummistopfen gefüllt, um zur Wasserbestimmung zu dienen. — In entsprechender Weise werden Theile der Probe genommen.

Bezüglich der Untersuchung der ins Laboratorium gelieferten Proben ist zu bemerken, dass dieselben zunächst gröblich gepulvert, dann gut gemischt werden. Hier

werden etwa 200 g völlig feinstgepulvert, wobei keinesfalls der schwerer zu zerkleinernde Rest beseitigt werden darf.

Die Wasserbestimmung darf nicht in offenen Schalen geschehen, da viele Brennstoffe beim Erwärmen an der Luft sich langsam oxydiren. Für technische Zwecke erwärmt man daher etwa 5 g des zu untersuchenden Brennstoffes zwischen zwei Uhrgläsern oder in einem Tiegel mit Deckel 2 Stunden lang auf 105 bis 110° im Luftbade, lässt erkalten und wiegt. In den erwähnten 50 g-Proben wird das Wasser durch Wägen der gefüllten Stöpselgläser vor und nach dem Trocknen bestimmt.

Zur Bestimmung der Asche werden etwa 5 g des gepulverten Brennstoffes in einer Platinschale verascht. Bei Untersuchung von Steinkohlen wird die Probe in offener Schale zunächst 1 bis 2 Stunden lang über einer kleinen Flamme oder im Trockenschrank auf etwa 130° erwärmt, dann wird über langsam vergrößerter Flamme die Veraschung zu Ende geführt; namentlich Koks und Anthracit sind möglichst fein zu pulvern.

Zur Bestimmung der Koksausbeute erhitzt man 1,8 bis 2 g gepulverte Steinkohle in einem Platintiegel mit einem gut schliessenden Deckel über einem Bunsen'schen Brenner (Entfernung zwischen Tiegelboden und Brennermündung 3 cm) bis keine Flamme mehr unter dem Tiegeldeckel heraustritt¹⁾.

Zur Bestimmung des Stickstoffes nach dem Kjeldahl'schen Verfahren wird 1 g der möglichst fein gepulverten Steinkohle oder Koks (bei Torf keine Pulverung erforderlich) mit etwa 20 cc Schwefelsäure unter Zusatz von 8 bis 10 g Kaliumsulfat gekocht, bis die Flüssigkeit klar geworden ist (etwa 2 Stunden). Nach dem Abkühlen versetzt man mit überschüssiger Natronlauge, destilliert das Ammoniak ab und bestimmt dieses maassanalytisch.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff verwendet Verf. einen einfachen Verbrennungsofen (Fig. 5). Die beiden Seitenbleche *b* und *p* sind unten mit der Bodenplatte, oben durch zwei Eisenstäbe *u* mit einander verbunden, gegen welche sich die Thonstücke *s* oben anlegen, welche unten in der auf beiden Seiten angebrachten Rinne stehen. Dadurch werden in bekannter Weise die Flammen der untergestellten Brenner, welche durch die beiderseits angebrachten Bleche *a* gegen Zugluft geschützt sind, gezwungen, das in der offenen, halbrunden Blechrinne *o* liegende Verbrennungsrohr völlig zu umgeben. Das an beiden Seiten offene Verbrennungsrohr (Fig. 6) aus schwer schmelzbarem Glase enthält zwischen den beiden, in sehr dünnes Platinblech eingehüllten Asbestpfropfen *a* eine Schicht *n* körniges Kupferoxyd und bei Kohlen desgleichen eine kürzere Schicht gekörntes Bleichromat. Nach dem Einschieben des Platinschiffchens *m* mit der zu untersuchenden Probe wird das eine Ende *u* mit dem Sauerstoffgasometer, das andere *w* aber direct mit dem Chlorcalciumrohr *c* verbunden.

Fig. 5.

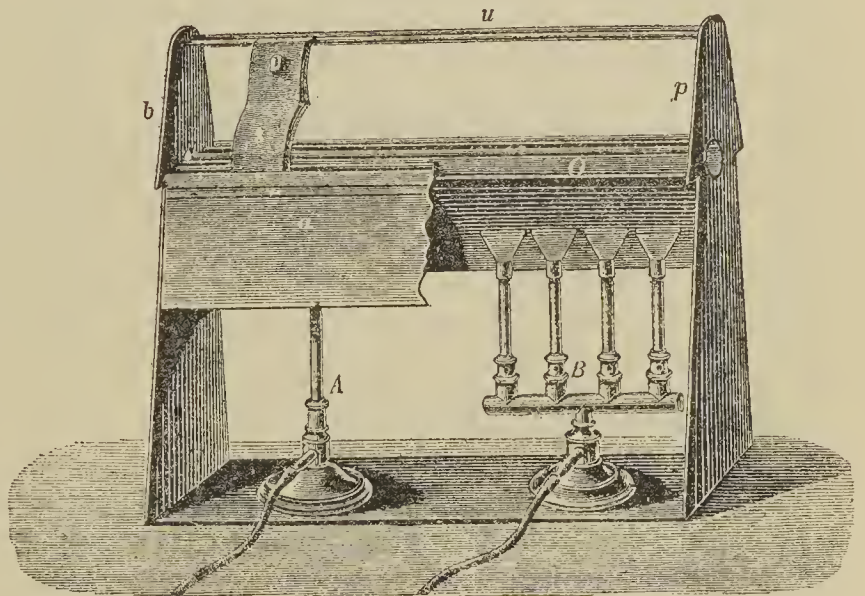
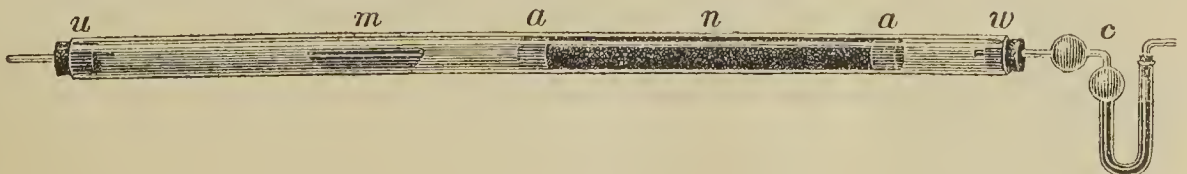


Fig. 6.



Vor Anfang einer Versuchsreihe legt man das Verbrennungsrohr in die Blechrinne *o*, stellt die feuerfesten Steine oben gegen die Stangen *u* (Fig. 5) und erhitzt die Kupferoxydschicht durch die mit 3 oder 4 Flachbrennern versehene Lampe *B* (vor welcher in der Abbildung das Schutzblech *a* der Deutlichkeit wegen fortgelassen ist) zum Glühen, während für die andere Hälfte des Rohres ein einfacher Bunsenbrenner *A* genügt. Man leitet etwa 10 Minuten lang einen Strom atmosphärischer Luft, welcher durch eine Flasche mit Kalilauge und eine solche mit concentrirter Schwefelsäure gegangen ist, durch das Rohr und lässt es dann in diesem Luftstrom erkalten. Nun wird der Stopfen *u* gelöst und die bei 105 bis 110° getrocknete Probe mit dem Platinschiffchen ein-

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 113.

geschoben, der Stopfen sofort wieder eingesetzt, auf der anderen Seite das Chlorcalciumrohr u. s. w. eingesetzt und in bekannter Weise im Sauerstoffstrome verbrannt.

Den flüchtigen Schwefel bestimmt man in entsprechender Weise, nur verwendet man eine grössere Probe¹⁾ (0,8 bis 1 g) und ein Verbrennungsrohr, welches bei n statt Kupferoxyd eine kurze Schicht mit Platinmoor gemischten säurefesten Asbest, besser aber Platinabfälle enthält. Bei leicht entzündlichen Kohlen ist zu empfehlen die Probe in zwei Cylinder zu pressen, diese an die Enden des Platinschiffchens zu legen, nun erst den hinteren (von Sauerstoffeintritt aus), darauf den vorderen durch allmähliches Erhitzen zu entgasen, dann rasch zu verbrennen. Die gebildete Schwefligsäure (und H_2SO_4) leitet man in Wasserstoffsuperoxydlösung und fällt als Baryumsulfat oder titirt mit $\frac{1}{10}$ Kalilauge. Den Gesamtschwefel erhält man durch Zuzählen des in der Asche enthaltenen Schwefels; derselbe kommt nur bei Schmelzkoks u. d. in Betracht, welche mit dem zu erzielenden Product in unmittelbare Berührung kommen.

Enthält nun der fragliche Brennstoff c Proc. Kohlenstoff, h Proc. Wasserstoff, s Proc. Schwefel, o Proc. Sauerstoff und w Proc. Wasser, so erfordert 1 k Kohle: $(2,667 c + 8 h + s - 100 k \text{ oder } (2,667 c + 8 h + s - o) : (100 \cdot 1,43) \text{ cbm Sauerstoff, oder } (2,667 c + 8 h + s - 21 \cdot 1,43 \text{ cbm) atmosphärische Luft zur vollständigen Verbrennung. 1 k Steinkohle mittlerer Zusammensetzung (Seite 18) erfordert demnach } 2,667 \cdot 0,8 + 8 \cdot 0,04 + 0,01 - 0,08 \text{ oder } (2,667 \cdot 80 + 8 \cdot 4 + 1 - 8) : 100 = 2,384 \text{ k oder auch } 1,667 \text{ cbm Sauerstoff, somit 8 cbm atmosphärische Luft. (Vgl. Taschenbuch für Feuerungstechniker.)}$

Der Brennwerth berechnet sich nach der Dulong'schen Formel bezogen auf flüssiges Wasser von 0° als Verbrennungsproduct =

$$\left[8100 c + 34220 \left(h - \frac{o}{8} \right) + 2500 s \right] : 100 w$$

Dieser berechnete Brennwerth ist aber meist erheblich niedriger, zuweilen auch höher als der wirkliche Brennwerth, welcher nur calorimetrisch richtig bestimmt werden kann (Vgl. S. 17.)

Diese Bestimmung des Brennwerthes geschieht durch Verbrennen der Probe im Sauerstoffstrome. Verf. verwendet hierfür einen aus Silber (oder Nickel) hergestellten Behälter, welcher durch 3 Füsse f (Fig. 7) auf dem Boden des kupfernen Kühlgefässes B festgehalten wird. In den Rohrfortsatz des Deckels d ist ein Rohr e gesteckt, welches nach unten tellerförmig erweitert ist und hier den aus Platinblech (oder Nickel) hergestellten cylindrischen Behälter p trägt. Die ringförmige Platte z trägt den aus Platengeflecht (oder Nickel) hergestellten Korb s , welcher die Probe aufnimmt. Die Oeffnung im Boden des Behälters p ist mit einem Platinsieb c bedeckt und unter demselben wird die tellerförmige Platte v gehalten. Der durch Glasaufsatz a zugeführte Sauerstoff drückt somit die durch Verbrennen der Probe im Korbe entwickelten Gase nach unten durch Sieb c gegen die Schale v , um vollständige Mischung und Verbrennung zu erzielen²⁾. Die Gase ziehen dann durch Rohr i und den mit entsprechendem Einsatz versehenen flachen Behälter c (oder ein spiralförmig gebogenes Rohr) durch Rohr g und Aufsatz b zu den Absorptionsapparaten.

Der Deckel n besteht aus zwei Hälften; die festgeschraubte trägt die Führungen der Rührvorrichtungen rm und das Thermometer t ; letzteres ist in $\frac{1}{20}$ -Grade getheilt, so dass man mittel einer guten Loupe (mit Gradführung) noch $\frac{1}{100}$ Grad ablesen kann, bei Verwendung der Beckmann'schen Thermometer sogar bis auf $\frac{1}{1000}$ Grad.

Der Zwischenraum C (Fig. 7) ist mit trockenen Federdaunen lose gefüllt, dann die Fuge zwischen dem Rand von dem Kupfergefäss B und Holzgefäss D mit Copal- oder Spirituslack geschlossen, so dass keinesfalls Wasser eindringen kann. Wird ferner der Apparat bei Nichtgebrauch trocken aufbewahrt, so ist die Wärmeübertragung sehr gering; beim Apparat des Verf. z. B. für 1° Temperaturdifferenz und Minute $0,0025^\circ$. Dieser Werth, wie auch der Wasserwerth des Apparates werden in der früher (J. 1885, 1208) angegebenen Weise oder durch Auswägen bestimmt; letzteres Verfahren ergab z. B.:

1) Es ist zu bemerken, dass besonders Holz und leichter Torf in zerkleinertem Zustand nach dem Trocknen ungemein hygroskopisch sind, so dass ein genaues Abwägen der Probe sehr schwierig ist. Dieser Uebelstand, sowie die Oxydation der Kohlensubstanz wird dadurch gehoben, dass man mit einer kleinen Handwage etwa 1 g der lufttrockenen Probe abwägt und in 6 bis 8 mm dicke Cylinder presst, welche nun im offenen Wägegläschen im Trockenschrank bei 105 bis 110° getrocknet werden. Das Trocknen wird befördert, wenn man durch das Trockenglas oder (bei mehreren Proben) durch den Trockenschrank gegen Ende des Trocknens langsam trockene Luft leitet. Damit feuchte Proben nicht durch den entweichenden Wasserdampf auseinander getrieben werden, lässt man die Temperatur langsam steigen. (Vgl. S. 9.)

2) Zft. f. angew. Chem. 1892, 542; 1894, 19.

	g	sp. W.	cal. ¹⁾
Calorimetergefäß mit Rührer	916,5	0,095 =	87,1
Silbercalorimeter	278,4	0,056 =	15,6
Platineinsatz, Thermometer u. dgl.			2,3
			<hr/> 105

Mit Wasser wurden dagegen 112 cal. gefunden; die nächste Umgebung des Gefäßes *B* ist offenbar etwas mitbetheiligt, so dass man dem durch Abwägen ermittelten Wasserwerth rund 5 cal. zuzurechnen muss.

Die Proben werden in Form von 6 bis 10 mm hohen und 12 bis 13 mm dicken Cylindern verwendet. Zu diesem Zwecke werden Holz und Torf vorher durch Raspeln und Stossen zerkleinert, Kohle wird, wie S. 7 angegeben, gepulvert.

Die verwendete Pressform (Fig. 8) ist dem sog. Diamantmörser ähnlich. Auf der kantigen Bodenplatte *m* wird der Stahlring *a* durch die sechskantige Mutter *n* gehalten. Nach Einfüllen der Probe wird der Stempel *s* niedergedrückt (eine gute Copirpresse oder eiserner Platte genügt dazu), dann Mutter *n* abgeschraubt²⁾, der Theil *a* auf einen ringförmigen Untersatz gestellt und durch Niederpressen des Stempels *s* die Probe herausgedrückt. Die Probecylinder werden in Wägegläschen (mit Glasstopfen) gebracht; zur Verwendung werden sie in denselben bei 105 bis 110° getrocknet.

Die Zündung geschieht in bekannter Weise durch Einwerfen eines etwa 1,5 mg schweren Kohlentäters (wofür 12 cal.³⁾ abzuziehen sind), oder — aufer — durch Einführen von 2 cc brennenden Wasserstoff (entsprechend 6 cal.), wobei ein kleines Kugelrohr und als Brenner ein einfaches Platinrohr (oder Nickel) von nur 0,5 bis 1 mm Weite verwendet wird. Man kann auch einen elektrischen Brenner verwenden, in dessen Platinspirale zuvor etwa ein Stück Cellulose (aschenfreies Filtrirpapier) geschoben wird⁴⁾.

Bei genauen Untersuchungen müssen die Verbrennungsproducte untersucht werden. Man lässt daher die aus dem Calorimeter durch Rohransatz *b* (Fig. 7) entweichenden Gase zunächst durch eine Vorrichtung mit Kalilauge gehen, um Geschwindigkeit

des Druck derselben beobachten zu können. Es folgt dann ein 3 cm langes und 20 bis 25 cm langes Rohr mit Natronkalk, ein gleiches mit Chlorcalcium, dann ein 15 bis 20 cm langes Verbrennungsrohr mit einer etwa 4 cm langen Schicht Kupferoxyd zwischen zwei grobmaschigen Netzen aus Platin- oder Nickeldraht, oder eine Schicht Platinabfälle, schliesslich ein 2,5 cm weites Chlorcalciumrohr und ein gleiches mit Natronkalk. Nur die beiden letzteren werden vor und nach der Verbrennung gewogen, um die Menge der etwa unvollständig verbrannten Gase zu bestimmen.

Bei Ausführung des Versuches entnimmt man mittels Pincette dem Wägegläschen ein Pressstück (dessen Gewicht durch Zurückwiegen des Gläschens bestimmt wird), schiebt es in den Korb *s*, so dass die Vertiefung nach oben kommt, hängt *p* in die trichterartige Fortsetzung von *d*, setzt den Deckel⁵⁾ fest auf das Calorimeter, wie die Fig. 7

Fig. 7.

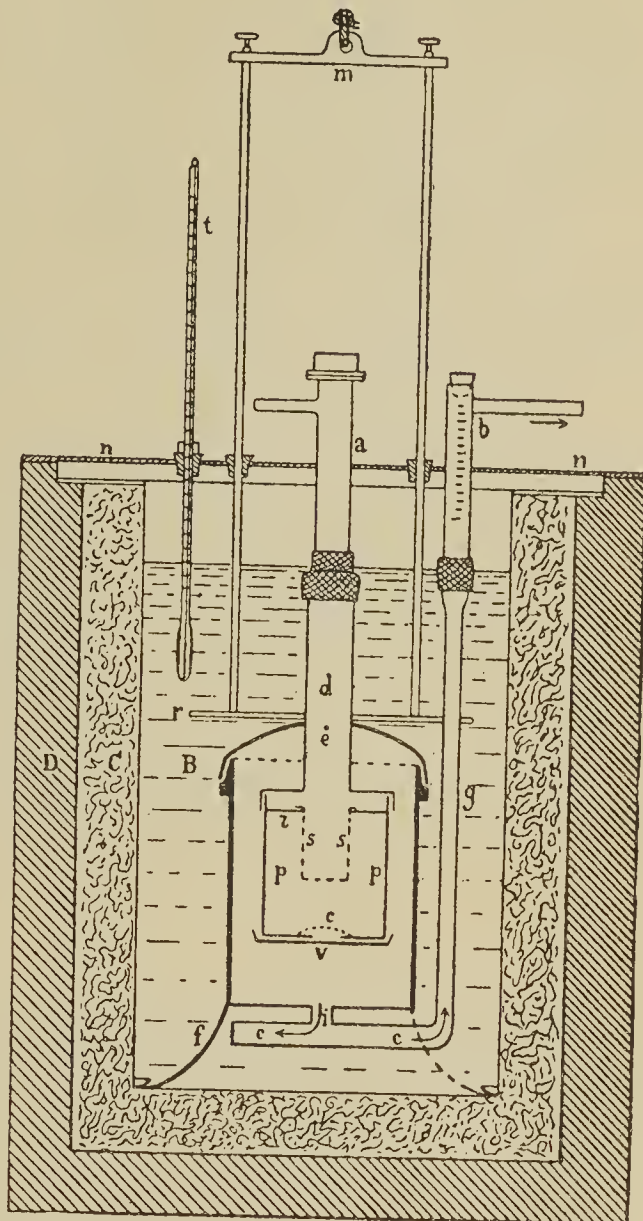
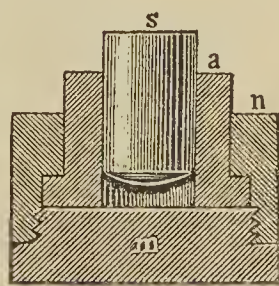


Fig. 8.



1) Von Holz und Torf etwa 0,8 g, von Kohle etwa 0,5 g.

2) Platte *m* wird in einen Schraubstock gespannt, *n* mit einem Schraubschlüssel gefasst.

3) cal. = Grammwärmeinheiten; w = technische Wärmeinheiten bez. auf 1 k.

4) Zft. f. angew. Chem. 1892, 541; 1894, 19.

5) Unter Verwendung von wenig Schmiermittel aus geschmolzenem Kautschuk und Vaseline.

zeigt und dann die ganze Vorrichtung in das Gefäss *B*. Aufsatz *a* wird mit der Sauerstoffzuleitung, *b* mit den Absorptionsapparaten verbunden, das erforderliche Kühlwasser in *B* eingegossen, der Deckel *n* aufgelegt, das Thermometer *t* eingesetzt und abgelesen, wenn die Temperatur sich nicht mehr ändert. Nun lässt man einen schwachen Sauerstoffstrom eintreten, wie z. B. einen kleinen glühenden Kohlensplitter (1 bis 2 mg) ein (S. 9), schliesst sofort wieder den Aufsatz *a* und verstärkt gleichzeitig den Sauerstoffstrom. Sobald nach wenigen Secunden die Leuchten des Aufsatzes *a* die beginnende Verbrennung anzeigt, lässt man den Sauerstoffstrom rasch eintreten, dass in der Minute etwa 4 l zugeführt werden. Zeigt die abnehmende Helligkeit des Aufsatzes *a*, dass die Verbrennung nachlässt, so mässigt man den Sauerstoffstrom auf etwa $\frac{1}{3}$. Bei Holz, Torf und Braunkohlen dauert die Verbrennung nur etwa eine, bei Steinkohlen etwa $1\frac{1}{2}$ Minuten. Nach weiteren 2 Minuten zeigt meist das Thermometer *t* den höchsten Stand und damit das Ende des Versuches. Der Apparat wird aus einander genommen und die Gewichtszunahme der mit dem Kupferoxydrohre verbundenen Chlorcalcium- und Natronkalkrohre bestimmt, um die unverbrannten Gase festzustellen.

Vor der Entflammung entweicht zuweilen eine geringe Menge brennbarer Gase, welche Wasser und Kohlensäure zur Wägung gelangen. Für 1 mg Wasser sind 3,2 cal. (bez. auf Wasserdampf als Verbrennung, bez. 3,8 bez. auf flüssiges Wasser), für 1 mg Kohlensäure 1,55 cal. in Rechnung zu setzen. Diese Correction lässt sich aber sehr gering halten, bez. ganz vermeiden. Unverbrannte Rückstände kommen nicht vor.

Die Gase entweichen je nach der Schnelligkeit des Gasstromes 1 bis 3° wärmer als das Kühlwasser ist, also etwa 5° wärmer als der eintretende Sauerstoff. Bei 7 bis 8 l Sauerstoff entspricht der dadurch verursachte Wärmeverlust etwa 12 cal., also soviel wie die Zünderkohle gibt. Diese beiden Correctionen gleichen sich daher aus.

Im Calorimeter wird der grösste Theil des gebildeten Wassers verflüssigt. Wird der Brennwerth auf flüssiges Wasser als Verbrennungsproduct berechnet, so sind für je 10 mg dampfförmig entweichendes Wasser 6,1 cal. zuzuzählen; bezieht sich aber der Brennwerth auf Wasserdampf von 20°, so sind für je 10 mg verflüssigtes Wasser 6,1 cal. abzuziehen. Man kann die Menge des verflüssigten Wassers bestimmen, indem man das Calorimeter nach der Verbrennung äusserlich trocknet und nach Entfernung der Aufsätze *a* und *b* nebst Schlauchansatz *g* wiegen. Nun wird das Calorimeter geöffnet, durch Erwärmen auch innen getrocknet und wieder gewogen. Bei Verwendung der Brennstoffe rechnet man mit Kilogramm, ersetzt daher cal. durch w.

Holz.

Das Holz ist aus Zellen und Gefässen aufgebaut, welche aus Zellstoff, $C_6H_{10}O_5$ (vgl. Papier) bestehen und den Pflanzensaft enthalten. Letzterer besteht ausser Wasser und Aschebestandtheilen (vgl. Potasche) aus verschiedenen organischen Stoffen, welche naturgemäss die verschiedene Zusammensetzung der einzelnen Holzarten bedingen. Der Wassergehalt des frisch gefällten Holzes beträgt etwa

Hainbuche . . .	18,6	Föhre	39,9
Birke	30,8	Rothbuche . . .	39,7
Traubeneiche . . .	34,7	Erle	41,6
Stieleiche	35,4	Ulme	44,5
Weisstanne	37,1	Fichte	45,2

Lufttrockenes Holz enthält 12 bis 20 Proc. Wasser. Das Wasser vermindert den Brennwerth des Holzes nicht nur dadurch, dass die gleiche Menge weniger brennbare Stoffe enthält, sondern auch dadurch, dass das Wasser verdampft werden muss. Würde z. B. das unten erwähnte Eichenholz von 4421 w Brennwerth bei 30 Proc. Wasser verbrannt, so wäre der Brennwerth, bezogen auf Wasserdampf von 20°, nur 2914 w; lufttrockenes Holz gibt etwa 3600 w (vgl. S. 8). Brennholz wird nach sog. Raummetern (Stère) verkauft, d. h. nach Cubikmeter Raum, welcher mit Holzscheiten ausgesetzt ist, also einschliesslich der Hohlräume; bei Stammholz rechnet man etwa $\frac{3}{4}$ Derbgehalt.

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 413.

Holzart	Zusammensetzung bei 115°				
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Asche
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Eiche	50,22	5,99	0,09	43,42	0,28
Esche	49,77	6,26	0,07	43,37	0,53
Hagebuche	49,48	6,17	0,06	43,77	0,52
Buche, 130jährig	49,03	6,06	0,11	44,36	0,44
„ 60 „	49,14	6,16	0,09	44,07	0,54
Birke	48,88	6,06	0,10	44,67	0,29
Tanne	50,36	5,92	0,05	43,39	0,28
Fichte	50,31	6,20	0,04	43,08	0,37
he (nach Fischer)	49,84	5,83	0,10	43,84	0,38

Eine Brennwerthbestimmung der letzten Probe ergab 4421 w; die Dulong'sche Formel würde nur 3827 ergeben haben (J. 1893, 5).

Wird Holz über 150° erhitzt, so wird dasselbe entgast (vgl. S. 31), es entweichen Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe, dann Methylalkohol, Essigsäure u. dgl., während die zurückbleibende Kohle mit steigender Temperatur kohlenstoffreicher wird. So fand Violette beim Erhitzen von Faulbaumholz:

Verkohlungs-Temperatur	Zusammensetzung des Verkohlungs-Productes in Proc.			
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Asche
150°	47,51	6,12	46,29	0,18
200°	51,82	3,99	43,96	0,23
270°	70,45	4,64	24,19	0,85
350°	76,64	4,14	18,44	0,61
Schmelzpunkt des Antimons	81,64	1,96	15,24	1,16
„ „ Silbers	81,97	2,30	14,15	1,60
„ „ Kupfers	83,29	1,70	13,79	1,22
„ „ Goldes	88,14	1,41	9,26	1,20
„ „ Stahles	90,81	1,58	6,49	1,15
„ „ Eisens	94,57	0,74	3,84	1,66
„ „ Platins	96,52	0,62	0,94	1,94

Die Proben Nr. 1 und 2 sind noch sehr fest und unausgebrannt, indem bei diesen Temperaturen erst die Zersetzung beginnt. Nr. 3 ist Rothkohle, welche, bei obiger Temperatur leicht zerreiblich zu werden beginnt und sehr leicht (300°) entzündlich ist, Nr. 4 und alle übrigen sind Schwarzkohle. Nr. 6 bis 10 sind sehr schwarz, dicht, fest und schwer entzündlich. Nr. 11 ist so fest und hart, dass sie sich schwer zerbrechen lässt, und auf Stein gelassen, einen metallischen Klang gibt. Dieselbe ist sehr schwer entzündlich und verflucht, so dass sie nur bei unmittelbarer Berührung mit einer Flamme zu brennen beginnt und sofort verlöscht, wenn man sie aus dem Feuer nimmt.

Wo es nicht auf die Verwerthung der Destillationsprodukte ankommt, geschieht Verkohlungs¹⁾ in Meilern, sonst meist in Retorten.

1) Die Bildung der brenzlichen Holzsäure oder des Holzeßigs bei der trockenen Destillation des Holzes beschreibt schon Glauber in seinem Werke Miraculum mundi 1658. Die ersten Holzverkohlungsöfen wurden aber erst im J. 1819 zu Hausach in Baden in Betrieb gesetzt, jedoch wenige Jahre später wieder aufgegeben, da die wesentlich durch die Spiritus-Preise bedingten Preisverhältnisse der Essigsäure und die namentlich für Deutschland wichtige Verwendung des im J. 1812 von Taylor im Holzeßig aufgefundenen Methylalkoholes in der Farbenindustrie erst in neuerer Zeit eine günstigere Verwerthung der Destillationsproducte ermöglicht haben.

Ein Meiler ist ein aus grösseren Holzstücken zusammengeschichteter Haufen, welcher mit einer Decke von Erde oder Kohlenlösch (Kohlenstaub mit Erde gemengt) versehen ist. Die Holzscheite werden entweder fast senkrecht gegen die Axe des Meilers geneigt, oder man legt sie wagrecht, in radialer Richtung von der Axe anlaufend. Im ersten Falle heisst ein Meiler ein stehender, im anderen Falle liegender Meiler. Die Axe des Meilers wird Quandel genannt.

Ein wälscher oder italienischer Meiler (Fig. 9) hat als Quandel ein aus drei oder vier Stangen bestehenden Quandelschacht, in welchem die Stangen durch Holzstäbe *n* auseinandergehalten werden, und besteht aus zwei oder drei Haufenschichten.

Beim slavischen Meiler (Fig. 10) besteht der Quandel aus einem eingegerammten Pfahl. Der Meiler wird durch die Zündgasse *b* entzündet.

Fig. 9.

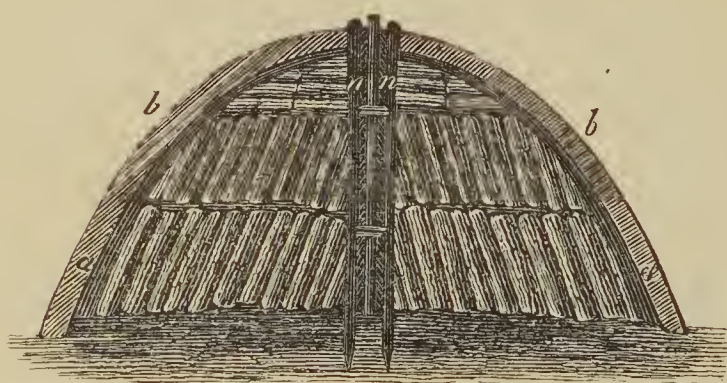
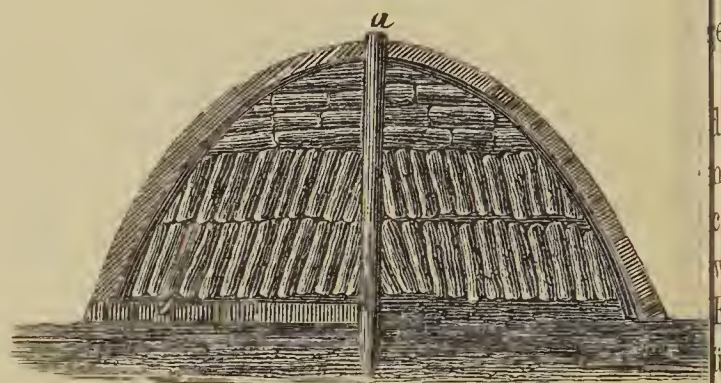


Fig. 10.



Die liegenden Meiler bekommen im Aeusseren die Gestalt der stehenden Meiler; die Scheite aber werden wagrecht und radial in ein oder zwei concentrische Lagen eingelegt; die äussere Fläche wird parallel mit dem innern Holzkerne gemacht, welchen man zunächst um den Quandel herum in Gestalt eines Kegels aus aufrechtstehenden Scheiten errichtet. Der Quandel ist entweder Quandelschacht oder Quandelpfahl mit Zündgasse. Der gerichtete Meiler wird mit einer Decke von Erde versehen.

Bei dem eigentlichen Kohlenbrennen sind zu unterscheiden: 1) das Schwitzen oder Abblähen, 2) das Treiben, 3) das Zubrennen des Meilers. Durch die Ausbreitung des Feuers im Meiler entwickeln sich Wasserdämpfe, gemengt mit Producten der trocknen Destillation des Holzes, welche sich an den kälteren Stellen des Meilers zum Theil verdichten und eine Dampfnässung, ein Schwitzen derselben bewirken. Während des Schwitzens ist der Meiler dadurch gefährdet, dass in seinem Innern durch Mischen von Kohlenwasserstoffen mit atmosphärischer Luft sich knallgasähnliche Gemische bilden können, welche durch ihre Explosion ein störmiges Abwerfen der Decke, selbst ein Fortschleudern der Holzmasse bewirken können. Theils durch das Verbrennen eines Theiles des Holzes, theils durch das Schwinden der Holzmasse in Folge der durch das Austrocknen und Verkohlen bewirkten Volumenverminderung, entstehen im Meiler hohle Räume (das Hohlbrennen), welche sorgfältig ausgefüllt werden müssen. Sobald die am Fusse des Meilers austretenden Dämpfe eine hellere Farbe zeigen, beginnt die Periode des Treibens. Der Zutritt der Luft muss jetzt verringert, die locker gewordene Decke überall wieder an das Holz angeschlagen werden. Nach etwa 4 Tagen ist der grösste Theil des Holzes verkohlt. Das Feuer muss nun so geleitet werden, dass es von der Haube abwärts und vom Kerne gegen den Meilerumfang zu gehe. Wird der Rauch der Zuglöcher hell und blau, so ist dies ein Zeichen der Gare; die Löcher müssen dann geschlossen werden. Nachdem das Garen des Meilers überall erfolgt ist, bleibt er etwa 24 Stunden lang zugedeckt und gegen den Luftzutritt geschützt zum Abkühlen stehen; darauf wird der Meiler abgeputzt und gelöscht.

Die Verkohlung des Holzes in Haufen oder in liegenden Werken wird im südlichen Deutschland, in Russland und Schweden angewendet. Die Meilerstätte bildet ein rechtwinkliges längliches Viereck, dessen vordere und hintere Seiten kürzer sind, als die beiden anderen. Von vorn nach hinten steigt die Stätte etwas, und die beiden langen Seiten werden durch eine Reihe senkrecht stehender, starker hölzerner Pfähle

gestalt begrenzt, dass beide Reihen parallel laufen. Fig. 11 und 12 zeigen gerichteten Haufen und zwar Fig. 11 in Ansicht und Fig. 12 im Durchschnitte.

Der Meiler wird umgeben durch Pfähle *a* und Schindeln, die die Schutdecke *h*, und einen am Fusse befindlichen, für das Anzünden aufgerichteten Raum *b*. In der Masse, als das Feuer vorrückt, werden die vorn erzeugten Gase schon geleitet.

Fig. 11.

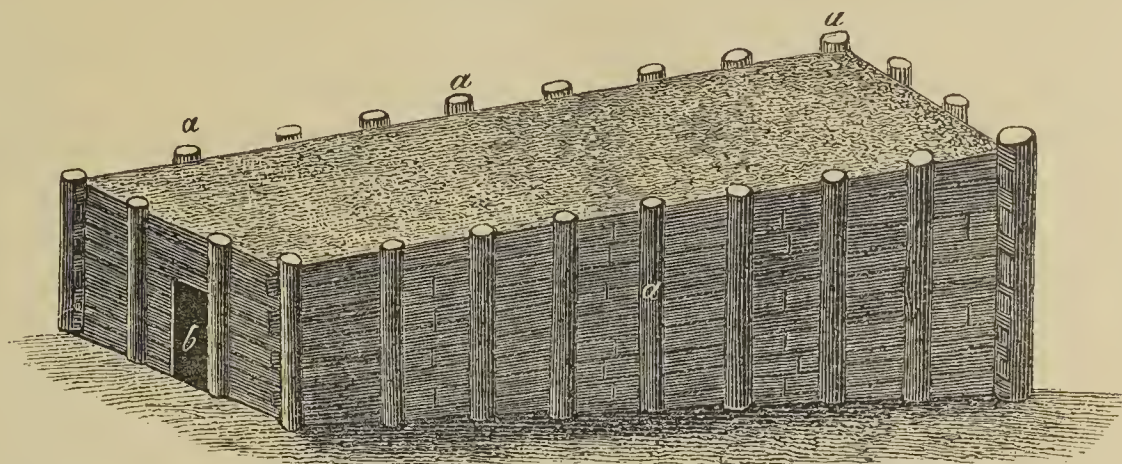
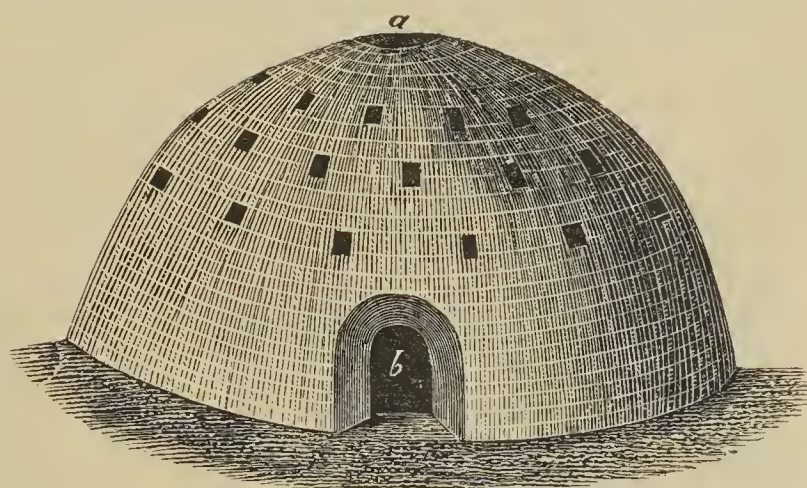


Fig. 12.



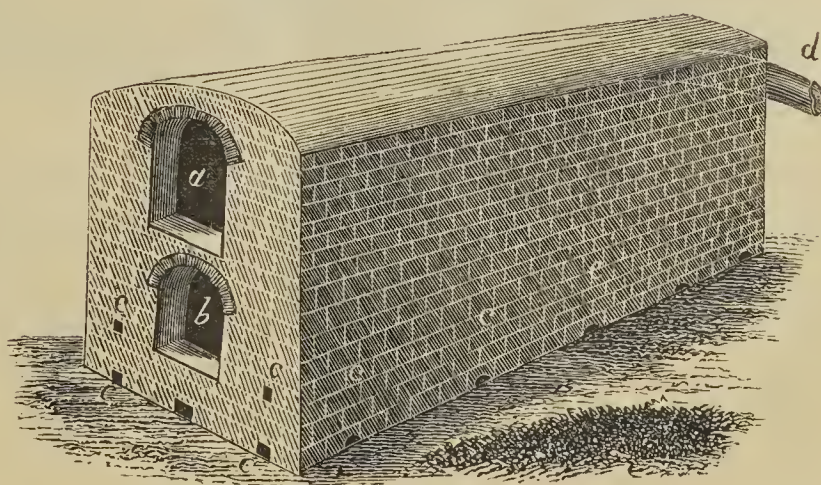
Die Meiler öffnen als feststehende und mauerte Meiler zu betrachten. Das Holz wird entweder durch die Oeffnung (Fig. 13) oder durch die Oeffnung *b* eingeführt; von der Oeffnung *b* bis in die Mitte der Masse geht die Zündgasse. Ausser einer geringen Anzahl der Thüröffnung und eines Loches *a* werden alle Oeffnungen gemauert und erst bei dem Kohlenziehen wieder geöffnet. Nachdem das Holz genügend in Brand gerathen ist, werden *b* und *a* verschlossen.

Fig. 13.



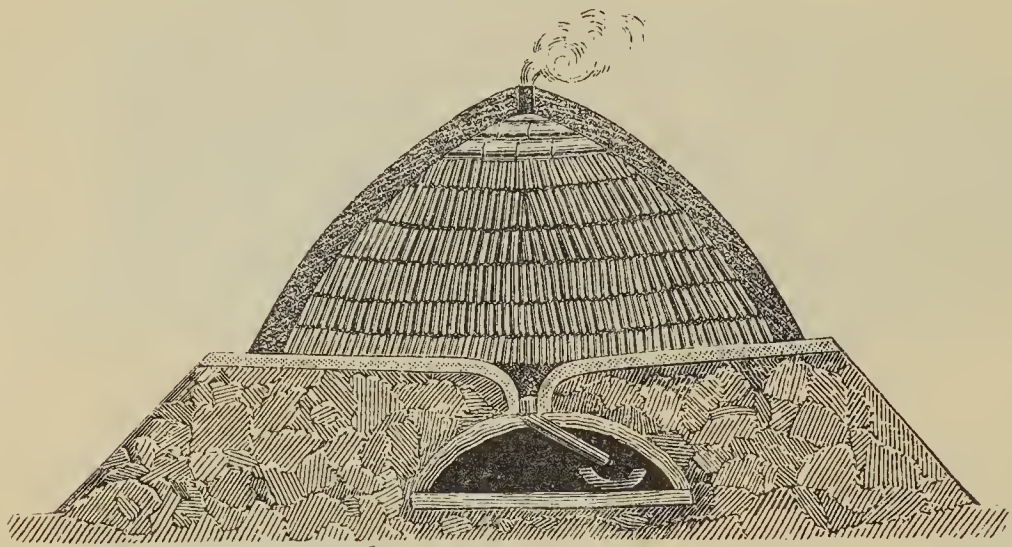
An dem oberen Ende des Meilers befinden sich kleinen Oeffnungen, welche den Rauchlöchern des Meilers entsprechen. Bei dem Fig. 14 abgebildeten länglichen Meilerofen dienen die beiden Thüröffnungen *a* und *b* zum Eintragen des Holzes, *b* ausserdem auch zum Kohlenziehen, die Rauchlöcher befinden sich bei *c* und durch das eiserne Rohr *d* werden die brennenden Produkte in einen Kühler geleitet. Während der Verköhlung werden *a* und *b* verschlossen. Der Rauch sammelt sich grösstentheils unter der Ofensohle und fliesst in einen Sammelbehälter. Unter der gegebenen Thüröffnung *b* befindet sich eine kleine Oeffnung, welche als Leitung der Zündgasse dient.

Fig. 14.



Zur Gewinnung von Theer wählt man in Russland nach der von Hessel (1883) gegebenen Beschreibung Stammkienholz und Wurzelholz von absterbenden Bäumen, welches mit der Hacke in Stücke gespalten und zum Aufbauen des Meilers benutzt wird. Die Meilerstätte (Fig. 15) ist trichterförmig und in der Mitte mit einer Einsenkung versehen; die ganze Fläche ist mit einem Thonanstrich überkleidet und mit Dachschindeln belegt, über welcher

Fig. 15.

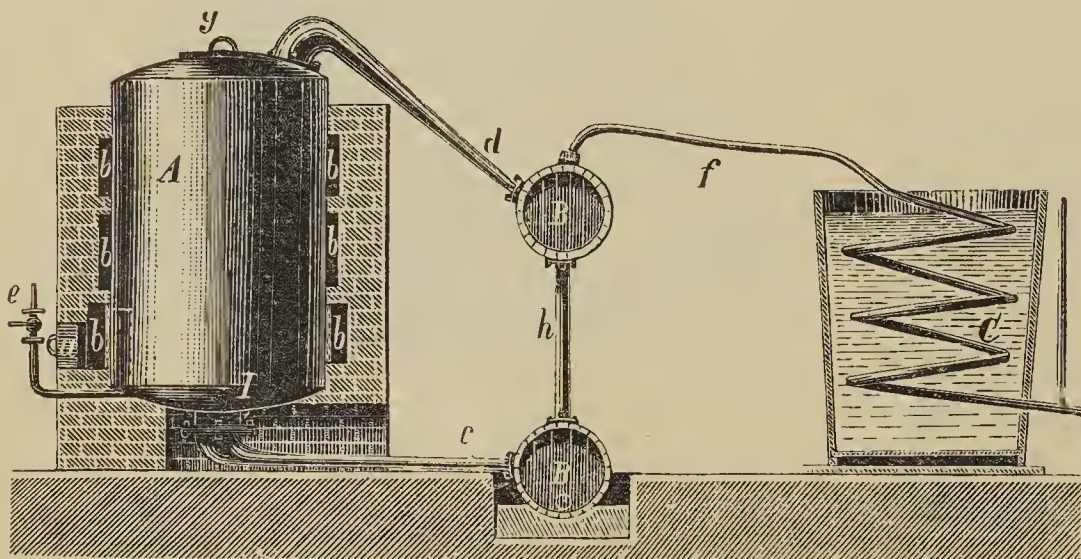


der Theer der Mitte zufließt von wo aus er durch eine Röhre in ein im Boden befindliches Gewölbe in ein untergestelltes Gefäß abläuft. Das Kienholz wird in diesen Meiler in 6 bis 8 Lagen übereinander aufgestellt, mit Stroh u. dgl. bedeckt und hierauf mit Sand oder Erde überschüttet. Man zündet denselben an 40 bis 50 Oeffnungen an und verschüttet diese Oeffnungen mit Sand, sobald sich das Feuer im ganzen Meiler nach oben fortgepflanzt. Das Schwelen dauert 3 bis 4 Wochen. In Russland erhält man aus 100 Th. Kienholz 17,6 Th. Theer

23,3 Th. Kohle. — In Niederösterreich wird (nach Thenius) der Holztheer auf ähnliche Weise durch Meilerverkohlung zum grossen Theile aus solchem Holze der Schwarzföhre gewonnen, welches wenig oder gar keinen Terpentin mehr gibt. In Böhmen dagegen verwendet man zu Holztheer harzreiche Hölzer, namentlich Wurzelstöcke, welche viel Harztheile enthalten.

Seit dem Jahre 1853 wendet man in Russland auch die in Schweden übliche sog. Thermokessel an. Nach Hessel besteht ein solcher Kessel A (Fig. 16) aus starkem Eisenblech und fasst ungefähr 8 cbm. Die Beschickung geschieht durch das Mannloch g. Die Heizung geht aus der Feuerung a mit Hilfe der Züge b um

Fig. 16.



Seitenwände. Um das Holz schnell auf 1000° zu bringen, leitet man durch das Rohr e einen Dampfstrom in den Kessel. Ist schon im Kessel sich sammelnde Theer lässt durch das Rohr c nach der Sammeltonne B, während die Theerdämpfe durch d in den Sammeltonne B¹ gelangen; was sich hier verdichtet, lässt durch h nach B, als dampfförmig Geblieben wird in dem Kühlapparat

rate C verflüssigt. Die brennbaren Gase, welche jedoch nach Untersuchung des Verf. (J. 1880, 417) nur geringen Brennwerth haben, werden in die Kesselheizung geführt. Ausser Theer erhält man bei Beginn der Destillation noch Terpentinöl, Holzessig oder Holzgeist. Die zurückbleibenden Kohlen, die man unter Anwendung von Wasserdämpfen löscht, entfernt man aus dem Kessel durch die Oeffnung a. — In Deutschland verwendet man meist liegende eiserne Retorten (Vgl. Methylalkohol und Holzessig.)

Ueber die Gewichts- und Volumenveränderungen des Holzes beim Trocknen
Verkohlen hat Frey (J. 1883, 1195) Versuche ausgeführt.

Holzart	Grün		Sommer-trocken		Aus-getrocknet		Dürr		Verkohlt		Procentische Schwindung								
	Spec. Ge-wicht	Spec. Gewicht	Spec. Gewicht	Gewichts-Verlust	Spec. Gewicht	Gewichts-Verlust	Spec. Gewicht	Gewichts-Verlust	Spec. Gewicht	Gewichts-Verlust	Aus-getrocknet			Dürr			Verkohlt		
											Ach-sial	Radial	Gesammt	Ach-sial	Radial	Gesammt	Ach-sial	Radial	Gesammt
				Proc.		Proc.		Proc.		Proc.									
ne . .	1,0745	0,9852	0,804	29,1	0,766	38,2	0,387	76,7	0,0	3,1	6,1	0,2	6,8	13,3	6	17	35,2		
ne . .	0,8785	0,8304	0,771	19,6	0,746	29,1	0,371	77,9	0,0	4,3	8,4	0,0	8,6	16,5	7	25	47,7		
he . .	1,0288	0,8160	0,747	33,5	0,700	41,7	0,319	82,3	0,0	4,3	8,4	0,0	7,5	14,4	6,5	22	43,1		
er . .	0,8734	0,7828	0,678	27,6	0,662	37,7	0,351	80,1	0,0	3,4	6,7	0,2	6,9	13,5	9	26,5	50,8		
e . .	0,9166	0,7502	0,635	35,5	0,595	42,6	0,284	81,9	0,3	3,4	7,0	0,1	5,9	11,5	9	20	41,4		
e . .	0,9030	0,7106	0,696	24,6	0,642	35,3	0,262	76,2	0,0	1,1	2,1	0,5	4,3	8,9	10,5	8	19,6		
rn . .	0,9210	0,7044	0,637	33,1	0,604	40,3	0,247	81,4	0,0	1,7	3,4	0,0	4,5	8,9	8,5	13	30,7		
e . .	0,8809	0,6398	0,515	46,1	0,463	54	0,179	86,3	0,4	3,8	7,8	0,3	6,1	12,1	7	15	32,8		
che .	0,7633	0,6112	0,607	27,3	0,560	34,3	0,238	77,1	0,2	3,4	6,9	0,4	5,2	10,5	8,5	10,5	26,7		
sstanne	0,8041	0,5878	0,529	37,3	0,510	43,8	0,214	81	0,0	2,3	4,6	0,4	5,7	11,4	10	11	28,7		
de . .	0,7690	0,5810	0,505	41,6	0,484	47,7	0,240	84,1	0,0	5,7	11,1	0,1	8,8	16,9	8	25,5	48,9		
nte .	0,5266	0,4931	0,487	13,1	0,457	23,1	0,193	73,3	0,0	3,1	6,1	0,3	5,7	11,3	9	10,5	27,1		

Die Versuche wurden mit Würfeln aus 75- bis 100jährigen Stämmen ausgeführt. Zur Herstellung des Zustandes „dürr“ wurden zuerst Versuche vorgenommen, das Holz chemisch trocken herzustellen. Da dies misslang, so brachte man die Würfel Anfangs Mai in den Darr-Ofen der Parquettenfabrik am Sulgenbach bei Bern. Die Resultate dieser durch 2 Monate gesetzten Darrung bei allmählich steigender Temperatur, welche in den letzten 14 Tagen 100° betrug, wurden an Ort und Stelle durch Messungen und Wägungen festgestellt. Zur Verkohlung bediente man sich der Apparate der Pulverfabrik in Worblachen. Die Würfel wurden in eingemauerten Retorten verkohlt und nach vollendeter Verkohlung und Abkühlung an Ort und Stelle gemessen und gewogen.

Die Ausbeute verschiedener Holzarten bei der trockenen Destillation bestimmte Senff (J. 1885, 433) mit einer gusseisernen Retorte von 10 cm Länge und 20 cm Durchmesser. Die Holzproben waren lufttrocken. Um die Ausbeuten bei langsamer und schneller Destillation festzustellen, wurde entweder die Retorte erst nach dem Beschicken und Schliessen angeheizt und während der Destillation ein kleines Feuer unterhalten, oder das Holz wurde in die glühende Retorte gegeben, diese rasch geschlossen und kräftig gefeuert. Bei 4 bis 6 k Holz dauerte die langsame Verkohlung etwa 6, die schnelle nur etwa 3 Stunden. Nach beendeter Destillation blieb die Retorte bis zu völligem Erkalten geschlossen. Sofort nach dem Öffnen wurde die rückständige Holzkohle gewogen und nach mehrwöchentlichem Liegen in gewöhnlicher Zimmerluft ihre Gewichtszunahme festgestellt. Von dem Destillate wurden Theer und Rohessig durch Scheidetrichter getrennt; die Gasmenge ergibt sich aus dem Verluste. Da die Menge des gebildeten Holzgeistes nicht wohl zu bestimmen war, diese auch bekanntlich meist der der Essigsäure entspricht, so sind die Versuchsergebnisse nach der Ausbeute an wasserfreier Essigsäure bei langsamer Verkohlung geordnet. 100 k lufttrockenes Holz gaben, langsam (l) bez. schnell (s) verkohlt, die in folgender Tabelle zusammengestellten Zahlen.

Holzsorte		Gesamt-destillat	Theer	Rohessig		Wasser-freie Säure	Holzkohle		Unconden-
					Säure		Gesamt	Gewichts-zunahme	
		k	k	k	Proc.	k	k	Proc.	H
Carpinus Betulus L.	l	52,40	4,75	47,65	13,50	6,43	25,37	6,09	22,
	s	48,52	5,55	42,97	12,18	5,23	20,47	10,03	31,
Alnus glutinosa Gaertn.	l	50,53	6,39	44,14	13,08	5,77	31,56	6,29	17,
	s	47,76	7,06	40,70	10,14	4,13	21,11	9,52	31,
Betula alba L.	l	51,05	5,46	45,59	12,36	5,63	29,24	1,29	19,
	s	42,98	3,24	39,74	11,16	4,43	21,46	7,37	35,
Fagus silvatica L.	l	51,65	5,85	45,80	11,37	5,21	26,69	4,61	21,
	s	44,35	4,90	39,45	9,78	3,86	21,90	8,45	33,
Populus tremula L.	l	47,44	6,90	40,54	12,57	5,10	25,47	—	27,
	s	46,36	6,91	39,45	11,04	4,36	21,33	—	32,
Quercus Robur L.	l	48,15	3,70	44,45	9,18	4,08	34,68	4,67	17,
	s	45,24	3,20	42,04	8,19	3,44	27,73	6,36	27,
Pinus Larix L.	l	51,61	9,30	42,31	6,36	2,69	26,74	8,08	21,
	s	43,77	5,58	38,19	5,40	2,06	24,06	8,72	32,
Pinus Abies L.	l	46,92	5,93	40,99	5,61	2,30	34,30	4,82	18,
	s	46,35	6,20	40,15	4,44	1,78	24,24	9,63	29,

Die Ausbeuten an Rohessig, Theer und Kohle sind somit bei den verschiedenen Hölzern nicht wesentlich verschieden, wohl aber der procentische Säuregehalt des gewonnenen Rohessigs und damit der Gewinn an wasserfreier Säure. Laubhölzer liefern grössere Ausbeute als Nadelhölzer, Stammholz mehr als Astholz, Holz mehr als Rinde, gesundes Holz mehr als krankes. Bei schneller Verkohlung entstehen mehr Gase als bei langsamer. Die Kosten der Ausbeute an Destillat und Holzkohle. (Vgl. Methylalkohol und Holzessenz.)

Torf.

Torf¹⁾ findet sich in bauwürdigen Mengen nur in der gemässigten Zone. In Deutschland finden sich bauwürdige Torflager besonders in den Provinzen Hannover (die Emsmoore umfassen fast 3000 qkm), Schleswig-Holstein, Pommern, Brandenburg, Posen, Preussen, Westfalen, ferner in Oldenburg, Bayern, Württemberg, Baden. Besonders reich an Torfmooren sind Irland, Schottland, Norwegen und Schweden, ferner das westliche und östliche Russland, Holland, das nordwestliche Frankreich und ein Theil der Schweiz.

Torf bildet sich durch Zersetzung der verschiedensten Pflanzen in Gegenwart von Wasser bei mittlerer Temperatur. Man unterscheidet: Moos-, Haide-, Schilfrohr-, Gras-, Holz-Torf; je nach dem Grade seiner Zersetzung und nach der Tiefe der Schichten, aus denen er stammt, bezeichnet man ihn als amorphen Torf, Specietor oder Pechtorf, wenn in den unteren Schichten des Lagers die Zersetzung der Pflanzen bis zur Vernichtung der Structur vorgeschritten ist, so dass die Schnittfläche des Torfes glänzend erscheint; als Fasertorf, Rasen- oder Moostorf, wenn die Structur der Pflanzenreste in ihm noch deutlich erkennbar ist; er besteht dann in seiner ganzen Masse aus einem lockeren, filzartigen Gewebe von hellerer Farbe, dessen spezifisches Gewicht leichter ist als das des Pechtorfes; Torf von solcher Beschaffenheit findet sich namentlich in den oberen Schichten des Lagers.

1) Ausführlich in Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 429.

Der Wassergehalt des frischen Torfes ist sehr hoch, der des lufttrockenen ist 15 bis 20 Proc., der Aschengehalt beträgt 2 bis 20 Proc.; Torf mit erheblichem höherem Aschengehalt lohnt nicht mehr die Gewinnung. Folgende Analysen zeigen beispielsweise die Zusammensetzung des Torfes.

Torfanalysen (Trockensubstanz)	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Asche	Analytiker
Dichter Torf von Bremen	57,84	5,85	32,76	0,95	2,60	{ Breuninger
Desgleichen	57,03	5,56	34,15	1,67	1,57	
Arnewald	49,88	6,50	42,42	1,16	3,72	
Marz	50,86	5,80	42,70	0,77	0,57	{ Websky
Desgleichen	62,54	6,81	29,24	1,41	1,09	
Linum	59,47	6,52	31,51	2,51	18,53	
Lundsmühl	59,70	5,70	33,04	1,66	2,92	R. Wagner
Bayern, Presstorf	55,60	5,87	32,70	0,85	4,98	
Baden	50,37	5,60	32,56	2,62	9,21	
Wifhorn, Presstorf	56,02	5,57	34,60	1,11	2,70	Fischer

Letztere Probe ergab einen Brennwerth von 5430 w (bez. auf fl. Wasser), während die Dulong'sche Formel nur 4953 w ergeben hätte.

Der in gewöhnlicher Weise gewonnene Torf ist ein minderwerthiger Brennstoff, weil er im Verhältniss zu seinem Brennwerthe einen sehr grossen Raum einnimmt. Dieser Uebelstand ist allerdings wesentlich gemindert durch das Pressen des Torfes, durch aber wieder der Preis so erhöht wird, dass Torf wesentlich nur in den Gegenden verwendet werden kann, wo er gewonnen wird. Auch die durch Verkohlungs geschlossenen Behältern hergestellte Torfkohle hat nur beschränkte Anwendung gefunden, weil sie zu weich ist. Die trockene Destillation des Torfes zur Gewinnung Paraffin und Solaröl wird wegen des Preisrückganges dieser Stoffe kaum als vortheilhaft sein. Dasselbe gilt von dem Vorschlage, den Torf auf Ammoniak zu verarbeiten. Eine beschränkte Anwendung findet der lose Torf zur Herstellung von Pappe, während die Verarbeitung desselben zu Torfstreu einen bedeutenden Absatz angenommen hat.

Mineralkohlen.

Man unterscheidet meist Braunkohlen und Steinkohlen, obgleich eine scharfe Trennung beider nicht möglich ist 1). Fossile Kohlen, welche geologisch jünger als die Kreideformation, bezeichnet man als Braunkohlen, ältere als Steinkohlen. Der Stickstoffgehalt der Steinkohlen meist grösser ist als der der Braunkohlen, so dass letztere beim Erhitzen in einem Probirglase meist Dämpfe, welche durch vorwührende Essigsäure sauer reagiren, während bei gleicher Behandlung von Steinkohlen, durch vorwaltendes Ammoniak und durch Ammoniakbasen (Anilin, Lepidin u. dgl.) ammoniakalisch reagirende Dämpfe sich bilden; Steinkohle mit Kalilauge behandelt lässt die Flüssigkeit farblos, Braunkohle färbt sie meist durch Bildung von Humus (und vielleicht auch Phlobaphen) braun. Ferner entsteht bei der Einwir-

1) Mineralkohlen sind zwar schon sehr lange bekannt; in Deutschland wurden Steinkohlen bereits im 12. Jahrhundert als Brennstoff verwendet, Braunkohlen im 16. Jahrhundert, doch war am Anfang dieses Jahrhunderts die Verwendung von Mineralkohlen nur unbedeutend. — Aus-
sich in Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. 1, S. 457.
Fischer, Handbuch. 15. Aufl.

kung schmelzender Aetzalkalien auf Braunkohlen Brenzcatechin. Alle derartige Proben sind aber unzuverlässig; über die Constitution der Kohlen wissen wir noch nichts ¹⁾.

Die Mineralkohlen sind, entsprechend der Torfbildung, durch langsame Zersetzung verschiedener Pflanzenreste unter Wasser entstanden. Auf die verschiedenen Theorien hierüber sei verwiesen ²⁾.

Die Braunkohlen unterscheidet man je nach dem Zersetzungsgrad
1. Lignit, hellbraune faserige Braunkohle mit noch deutlicher Holzstructur;
2. erdige Braunkohle, braune erdige Masse, theils in Stücken, theils zerfallen; hierzu gehört auch die Schmelzkohle und die sog. Kölnische Umbra; — 3. Pechkohle, schwarz mit muschligem Bruch. Die Pechkohle mit glänzendem Bruch (Gagat oder Jet) wird zu Schmucksachen verarbeitet.

Folgende Analysen mögen als Beispiele dienen:

Braunkohlen von	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Schwefel	Wasser	Asche	Analytiker
Uslar	30,04	2,10	14,80	0,76	1,12	50,12	1,06	F. Fischer
Hangelsberg bei Berlin . . .	31,71	2,09	10,05	0,62	0,60	49,89	4,04	
Webau	61,38	6,03	13,41	0,50	0,37	—	8,31	
Bauersberg, hell Lignit . . .	60,44	5,30	22,01	Spur	0,86	10,74	0,65	Klingenberg und Reichardt
Antonstolln (Bayern) . . .	34,80	3,00	20,70	2,40	3,80	22,40	12,90	
Roth	39,10	2,75	8,25	0,90	6,50	23,50	19,00	
Bauersberg	34,10	2,74	15,41	Spur	1,91	15,44	30,44	
Balkenstein . . . Pechkohle	75,10	4,30	18,80	—	—	2,70	1,10	
Hillenberg	74,00	3,35	17,75	—	1,10	1,80	2,00	Klingenberg und Reichardt
Antonstolln	72,45	3,80	13,73	—	1,50	3,00	5,55	

Die Zusammensetzung der Braunkohlen — und damit auch der Brennwerth schwankt demnach sehr bedeutend.

Von Steinkohlenanalysen ³⁾ mögen folgende als Beispiele dienen:

Steinkohle		Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Asche	Wasser	Analytiker
Ruhrkohlen	Sälzer und Neuack, I . . .	79,63	4,08	1,22	4,43	0,88	6,76	3,00	F. Fischer
	Hansa	80,18	5,29	0,61	8,10	0,52	4,22	1,08	
	Germania	80,91	3,11	0,91	7,14	0,51	7,42	—	
	Unser Fritz I	76,36	4,39	1,69	8,15	1,42	8,05	—	
	„ „ II	83,15	4,84	1,32	8,74	0,42	1,53	—	
Saarkohlen, Duttweiler . . .	83,63	5,19	0,60	9,06	—	1,52	—	—	—
Deister	67,41	4,37	1,36	8,28	2,34	16,24	—	—	Fischer
Schlesien	Königshütte, Förderk. . .	60,27	3,27	0,68	10,72	1,22	20,83	4,23	Schwaab höfer
	„ Nuss	73,36	4,32	1,10	10,22	0,41	5,44	5,56	
	Paulusgrube, Würfel . . .	75,39	4,27	0,97	11,77	0,52	3,12	4,48	
	Morgenroth, Nuss	69,28	3,83	1,05	13,18	0,60	3,93	8,73	
Bayern	Waldenburg, „	75,28	4,27	0,93	8,98	0,90	8,39	2,15	Schaff häuter
	Eschelbach	82,04	4,34	2,32	11,30	1,60	8,32	—	
	Miesbach	73,06	4,90	1,76	20,32	5,36	1,08	—	
	„	72,77	6,38	1,41	20,92	4,44	1,12	—	

1) Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. I, S. 525.

2) Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 564.

3) Zahlreiche Analysen sind zusammengestellt in Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe, Bd. I, S. 502 bis 517.

Demnach ist auch der Werth der Steinkohle sehr verschieden und sollte häufig controlirt werden (S. 9).

Als verschiedene Arten der Steinkohlen unterschied Hilt (J. 1873) nach der Koksausbeute (S. 7):

Koksausbeute		
52,6 bis 55,5 Proc.		1. Gasreiche Sandkohlen,
55,5 " 60,0 "		2. Gasreiche (junge) Sinterkohlen,
60,0 " 66,6 "		3. Backende Gaskohlen,
66,6 " 84,6 "		4. Backkohlen,
84,6 " 90,0 "		5. Gasarme (alte) Sinterkohlen,
über 90,0 "		6. Magere anthracit. Kohlen.

Zu beachten ist auch die Beschaffenheit der Koksprobe (S. 7).

Als Anthracite bezeichnet man tiefschwarze Steinkohlen, welche wegen des hohen Gehaltes an Wasserstoff mit sehr wenig leuchtender kurzer Flamme brennen nicht im Feuer erweichen; folgende Analysen als Beispiele:

Anthracite	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Asche	Wasser	Analytiker
Förderkohlen	75,41	1,51	0,42	1,82	4,14	16,70	—	F. Fischer
Hasestollen, weiche Stückkohlen . . .	86,92	1,83	1,66		2,08	3,73	3,87	Kämpfer
Hasestollen, harte Stückkohlen . . .	84,95	1,90	0,59		3,72	5,40	3,44	
Hasestollen, Förderkohlen	71,65	1,56	0,93		6,09	16,32	3,45	
Monticats	91,16	3,11	0,91	2,74	0,86	1,12	—	Lecornu
Timber Flötz	93,00	3,08	0,54	1,67	0,68	1,03	—	
Jones & Co.	91,44	3,46	0,21	2,58	0,79	1,52	—	

Folgende Analysen westfälischer sog. Esskohlen verglichen mit Nixon's Navigation coal, welche in der deutschen und englischen Marine als Normal- bei Ermittlungen über die Leistungen der Schiffe und Maschinen verwendet als Beispiele:

	Asche	Schwefel	Wasser- und aschenfrei				Koksausbeute aschenfrei
			C	H	O + N		
Nixon's Steam Navigation coal	2,78	0,10	92,71	4,26	3,03		90,3
Ringeltaube bei Annen, Flötz II	1,56	0,18	91,14	4,87	3,99		85,0
Ringeltaube, Flötz III	1,54	0,24	90,57	4,46	4,97		88,2
Bickefeld	3,94	1,45	91,99	4,27	3,74		86,4

Cannelkohle (Parrotkohle) brennt an der Flamme entzündet wie ein Licht (Leuchte); wegen ihres hohen Wasserstoffgehaltes gibt sie hohe Gasausbeute. Sie hat ein festes gleichmässiges Gefüge und muscheligen Bruch. Sog. Stellarit wirft beim Brennen Funken aus. Eine Abart der Cannelkohle ist die Bogheadkohle¹⁾, welche besonders bei Torban-Hill bei Bathgate (Edinburg) vorkommt, und besonders als Gaskohle verwendet wird. Folgende Analysen als Beispiele:

1) Vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 522.

	C	H	O	N	S	Asche
Schottische Bogheadkohle .	61,04	9,22	4,40	0,77	3,25	24,22
Cannelkohle	68,13	6,49	2,99	2,27	2,47	12,11
Torbanit	66,00	8,58	5,83	0,55	0,70	21,11
Stellarit	80,96	10,15	0,68	5,58	—	8,22

Wie es nach der überaus verschiedenen Beschaffenheit und Zusammensetzung Kohlen schon erwartet werden konnte, verhalten sich die Kohlen dem Einflusse Luft gegenüber sehr verschieden. Einige erwärmen sich rasch und neigen zur Selbstentzündung¹⁾, andere verlieren beim Lagern mehr oder weniger stark an Brennwerth, andere wieder verändern sich an der Luft nur sehr wenig und zeigen keine Selbstentzündung. Jede Kohle, welche gelagert oder verschifft werden soll, soll daher vorher untersucht werden, ob sie leicht Gase entwickelt oder Sauerstoff aufnimmt.

In den wichtigsten Kohlen führenden Staaten betrug die Kohlenförderung Millionen Tonnen (à 1000 k):

	Steinkohle						Braunkohle			
	1850	1860	1870	1880	1890	1895	1860	1880	1890	1900
Deutschland	5	14	26	47	70	80	5	12	19	24
Oesterreich	1	2	4	6	9	10	2	9	15	20
Belgien	6	10	14	17	20	19	—	—	—	—
Frankreich	4	8	13	19	25	28	—	—	—	—
Russland	—	—	1	3	6	8	—	—	—	—
Grossbritannien	46	86	112	149	184	192	—	—	—	—
Vereinigte Staaten Amerikas .	6	15	36	—	140	172	—	—	—	—

Bei dieser gewaltigen Steigerung der Kohlenproduction ist die Frage nach Erschöpfung der Kohlenvorräthe der Erde wohl gerechtfertigt. Folgende Zusammenstellung zeigt die betreffenden Schätzungen²⁾:

	Kohlenvorräthe in Millionen Tonnen		Voraussichtliche Erschöpfung in Jahren
	bis 1000 m Tiefe	über 1000 m Tiefe	
Ruhrbecken	18 121	11 888	900
Saarbecken	12 134	6 575	800
Aachen	1 071	116	800
Oberschlesien	43 847	—	700
Niederschlesien	909	26	250
Sachsen	400	—	100
Oesterreich	17 000		500
Frankreich	24 000		500
Belgien	15 000		700
Grossbritannien	195 000		200 bis 600
Nordamerika	680 000		650

1) Vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 584.
2) Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 495.

Wenn demnach auch noch gewaltige Kohlenvorräthe vorhanden sind, so ist doch zu bedenken, dass die Kohlenvorräthe der heutigen Culturstaaen in 200 bis 300 Jahren erschöpft sein werden¹⁾. Dass selbst die heutige, geschweige denn eine steigerte Cultur unmöglich zu erhalten ist, wenn kein Ersatz für diese Energieräthe geschaffen wird, bedarf keines Beweises. Jedenfalls haben wir alle Ursache, unseren Kohlen sparsamer zu sein, als dieses jetzt vielfach der Fall ist.

Presskohlen. Da die Braunkohlengruben meist nur 15 bis 25 Proc. Stückkohlen liefern, die Feinkohle aber als minderwerthiger Brennstoff nur für die nächste Umgrubung der Grube in Frage kommt, daher grösstentheils in der Grube zurückgelassen und auf die Halde geworfen werden musste, so mischte man schon von Alters her, besonders in der Provinz Sachsen, einen Theil dieser abfallenden Klarkohlen mit Wasser, theilen auch unter Zusatz von etwas Lehm, und formte mit der Hand zu ziegelsteinähnlichen Stücken (Braunkohlenziegel) oder in der Rheinprovinz zu blumentopfähnlichen, sog. „Klütten“. Allmählich ging man zum Maschinenbetrieb über, indem man Braunkohlenklein in Ziegelmaschinen formte und an der Luft trocknete. Diese Presssteine sind aber noch mangelhaft. Werthvoller sind die sog. Darrkohlen oder Briketts. Die Kohle wird zunächst bis auf etwa 15 Proc. Wassergehalt getrocknet, dann gepresst²⁾. Zum Trocknen werden besonders Dampftelleröfen verwendet, ferner Röhrentrockenöfen.

Der Röhrentrockenofen von Schulz (Fig. 17 und 18) ist ein runder Kessel, in welchem eine grössere Anzahl kleinerer Röhren angebracht ist, also eigentlich ein Röhrenkessel.

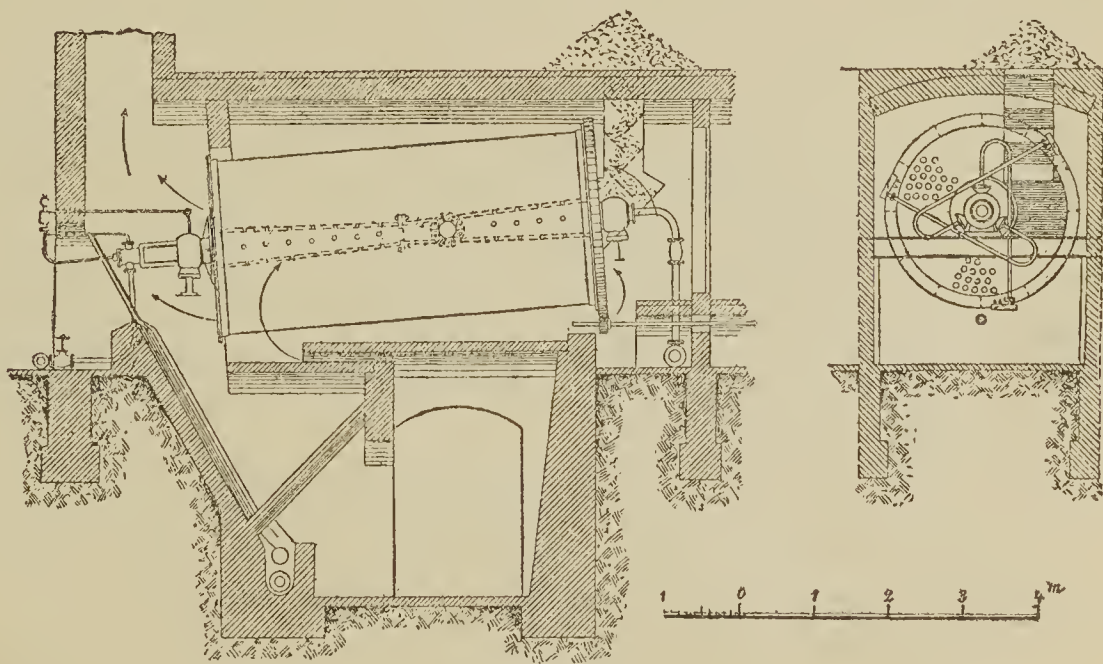
Er liegt schräg geneigt und wird um seine Längsachse gedreht.

Die Achsen bilden sich nach der Mitte hin verjüngende und selbst mit einander verbundene Zapfen, die hohl und deren Innenflächen durchbohrt sind. Der zum Trocknen nöthige Dampf, Ablassdampf aus den Maschinen, wird in den oberen Theil eingelassen und tritt, nachdem er

die in den Zapfen angebrachten Löcher die Röhren umspült hat, durch den unteren Zapfen aus. An der höher liegenden Stirnwand des Apparates ist ein Rumpf angebracht, aus welchem die Kohlen in die Röhren fallen, in Folge des Umlaufes und der schrägen Lage allmählich hindurchgleiten und an der unteren Stirnwand herausfallen. Zur Ableitung des sich sammelnden Dampfwassers sind an der unteren Stirnwand drei Ableitungsrohre angebracht.

Fig. 17.

Fig. 18.



1) Bessere Ausnutzung der Wasserkräfte, auch Ebbe und Flut oder Wind reichen nicht immerhin dafür aus, wohl aber könnte an die Ausnutzung der Sonnenwärme in den Tropen gedacht werden. (Vgl. Zft. f. angew. Chem. 1897, 481.)

2) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. 2.

Zur Herstellung von Braunkohlensteinen werden die bis zu einem gewissen Grade getrockneten Kohlen einem sehr kurz anhaltenden, zwischen 1000 und 1500 Atmosphären betragenden hohen Druck ausgesetzt, um sie bis zur Steinhärte zu verdichten. Die in der Braunkohle enthaltenen harzigen und organischen Stoffe, als Bernstein, Oxalsäure, Mellit, Retinit, Pyropissit u. s. w., erhitzen sich unter dem plötzlichen hohen Druck zu erweichen und bilden gleichsam den Kitt für die holzig-kohligen Theilchen der Braunkohle. Der Wassergehalt ist von 40 bis 60 auf 14 bis 18 Proc. herabzumindern, welcher Gehalt verbleiben muss, damit beim Pressen die harzigen Theile nicht zu stark erwärmt werden, sich zersetzen und ihre Bindekraft verlieren.

Die Kohlenziegel (Kohlenbriketts, Presskohlen, Brennsteine) bestehen aus Steinkohlenklein und einem Bindemittel, welches theils organischer, theils unorganischer Natur ist. Kohlenklein und Bindemittel werden vereinigt und dann unter Presse in die übliche Form gebracht. Zu den Bindemitteln organischer Art, welche man in der Presskohlenfabrikation anwendet, gehören besonders Steinkohlentheer, weiches hartes Steinkohlenpech, ferner Asphalt, Stärkekleister aus Kartoffel- oder Getreidemehl, Eiweiss, Melasse u. dgl.; zu den letzteren Letten, Gyps, Alaun mit Kieselerde, Wasserglas u. dgl. ¹⁾.

Die geformte Holzkohle (Pariser Kohle) besteht aus Holzkohle, welcher man durch Beimischen von Holztheer und Verkohlungsdes letzteren Zusammenhang ertheilt hat. 1) Kohlenpulver werden mit Steinkohlentheer durchknetet; die durchknetete Masse wird dann in die Form von Cylindern gebracht. Die geformten Kohlencylinder werden 36 bis 48 Stunden lang an der Luft ausgetrocknet und darauf in Muffelöfen verkohlt. — Hierher gehört auch die gepresste Holzkohle (Pyrolith), bestehend aus Holzkohlenpulver, etwas Salpeter und einem Bindemittel (Dextrin oder Kleister). Durch den Salpeter wird die Entzündlichkeit der Kohle erhöht und das Fortbrennen derselben erleichtert. Man verwendet die Presskohle zum Heizen der Eisenbahnwagen, für kleine Wärmöfen u. dgl. Ein sehr mangelhafter Brennstoff sind die mit viel Reclame von Nieske in den Handel gebrachten aus Kohlenpulver geformten Stücken Carbonatron genannt.

Koks ²⁾. Das Verkoken der Steinkohle hat den Zweck: 1) den Kohlenstoffgehalt zu vergrössern, um mit dem Koks eine höhere Temperatur als mit Steinkohlen hervorbringen zu können; 2) die während des Brennens, namentlich beim häuslichen Gebrauch, unangenehm riechenden Bestandtheile zu entfernen; 3) Steinkohlen die Eigenschaft zu benehmen, in der Hitze teigig zu werden, wodurch besonders bei der Anwendung in Schachtöfen, die Gebläseluft durchzudringen verhindert wird; 4) einen Theil des Schwefels des in Steinkohlen stets enthaltenen Schwefelkieses zu entfernen.

Die Meilerverkokung ist der Meilerverkohlungs sehr ähnlich; sie ist, wie die Haufenverkokung nur noch von geringer Bedeutung.

Ofenverkokung ³⁾. Gegenwärtig wird das Verkoken der Steinkohlen durchweg in eigentlichen Öfen (Koksöfen) ausgeführt.

Koksöfen von Gebr. Appolt bildet einen stehenden Schacht, welcher aussen geheizt wird; die Erhitzung des Ofenschachtes geschieht durch die bei der Verkokung sich entwickelnden und angezündeten Dämpfe und Gase. Fig. 19 zeigt den Querschnitt, Fig. 20 den Horizontaldurchschnitt nach der Linie 1 bis 2. Damit die Hitze besser in die Schächte *a* dringe, sind dieselben von länglich viereckigem Querschnitte (0,45 und 1,24 m bei 4 m Tiefe) und zur besseren Ausnutzung der Wärme sind je 12 Schächte in zwei Reihen zu einem Gesamtöfen vereinigt. Die einzelnen

1) Ausführlich in Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. 2.

2) Englisch Cokes (von coquere), nicht coaks (von coagere), daher auch im Deutschen Koks (mit dem allerdings nicht gebräuchlichen Singular Kok).

3) Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1898) Bd. 2.

Abtheilungen, deren Wände durch hohle Räume *b* getrennt sind, sind unter sich und mit dem Mantel durch Bindesteine verbunden; die hohlen Räume sind mit einander verbunden. Jede Abtheilung hat zwei Oeffnungen, eine obere, durch welche die Steinkohlen eingeschüttet werden, und eine untere, mit einer klappenartigen eisernen Fallthür verschlossen, durch welche man die Koks herausfallen lässt. In dem unteren

Fig. 19.

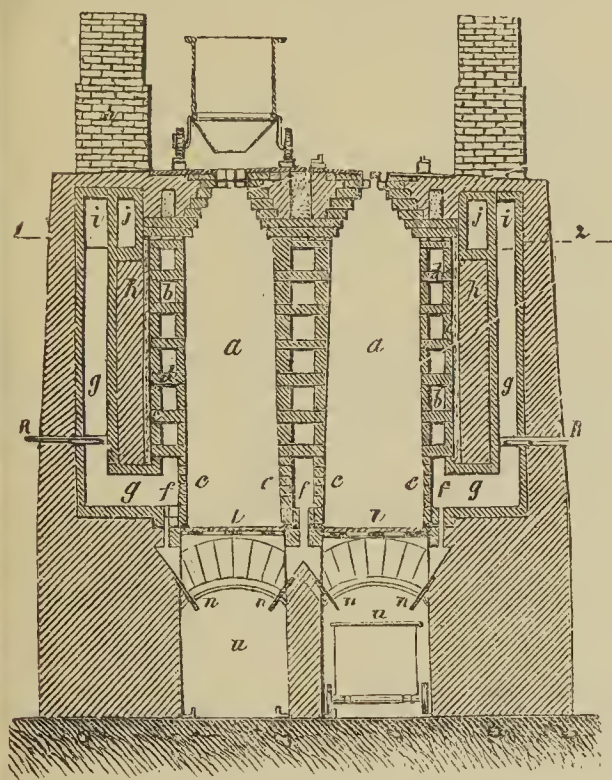
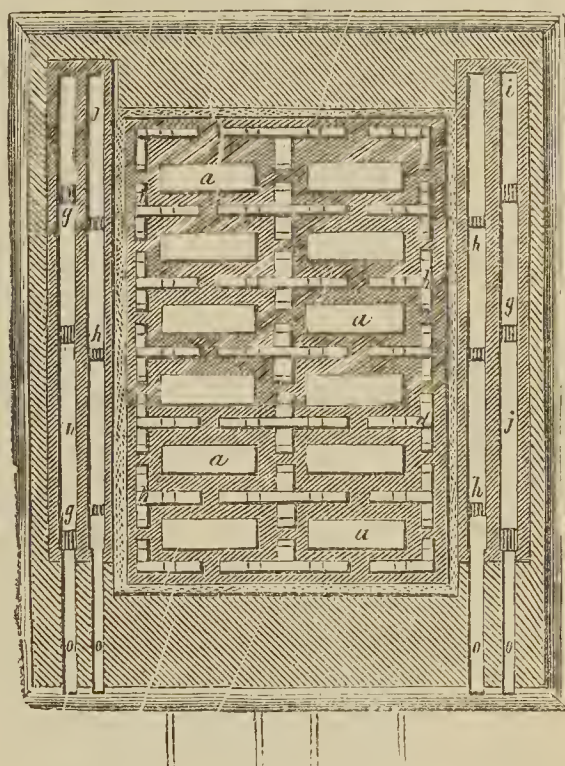


Fig. 20.



Wände der Seitenwand der Abtheilungen sind zwischen den Steinen enge Spalten *e* angebracht, durch welche die Gase und Dämpfe abziehen, welche in den hohlen Räumen, unter der Mitwirkung von Luft, die durch *f* einströmt, verbrannt werden. Die durch diese Verbrennung erzeugte Hitze bewirkt die Verkokung der im Innern der Abtheilungen liegenden Steinkohle. Die verbrannten Gase strömen durch die Kanäle *g* und *h* ab. Durch die Schieber *R* wird der Zug geregelt. Die Kanäle *g* münden in einen wagrechten Kanal *i*, die Kanäle *h* in einen solchen *j*. Die beiden Kanäle *i* und *j* vereinigen sich in der Esse *k*. Die Abtheilungen des Ofens sind (Fig. 19) an ihrem oberen Ende durch stufenweise vorspringende Steine verengt, so dass nur eine kleine Oeffnung übrig bleibt, welche durch einen gusseisernen Deckel verschlossen wird. Die über jede Reihe von Ofenabtheilungen angebrachte Eisenbahn nimmt den Wagen auf, welcher jedesmal etwa 12 hk Steinkohlen als Beschickung einer Abtheilung zusetzt. Unterhalb des Ofens sind zwei Kanäle *u* angebracht, in welche auf Eisenbahnen die Wagen geschoben werden, welche die Koks aufnehmen sollen.

Im Saargebiete sind wagrechte Oefen mit lothrechten Gaszügen nach Coppel und François-Rexroth in allgemeiner Anwendung. (J. 1890, 5.)

Von grosser Bedeutung sind die Koksöfen mit Gewinnung von Theer und Ammoniak. Der älteste derartige Ofen wurde von Knab nur mit Sohlenheizung versehen, Carvé's (J. 1863, 753) führte dazu die Wandheizung ein und Essener (J. 1883, 1215) verbesserte die Gas- und Luftzuführung. Bei den darin gebauten 50 Oefen in Gelsenkirchen ist die Retorte 9 m lang, kegelförmig, im Mittel 0,575 m breit, 1,8 m hoch. Ihr nutzbarer Raum ist 88 Proc. des Gesamtraumes und fasst je 5,5 t fein gesiebter, trockener Kokssteinkohlen, 1 cbm derselben zu 1000 kg gerechnet. Die Destillation ist seit November 1882 in ununterbrochenem Betrieb. Anfänglich wurden fein gesiebte Gaskohlen von Gelsenkirchen verarbeitet;

die Kohlen waren verhältnissmässig, weil nicht gewaschen, zu unrein, der Abschlamm machte Schwierigkeiten; ausserdem entstand aus der Unreinheit zu viel Lösche, so dass man vorthellhafter fand, namentlich auch wegen der zeitigen Preisverhältnisse, statt Gaskohlen zum grösseren Theile Fettkohlen zu verwenden. Die Garungsdauer, ursprünglich 72 Stunden, wurde allmählich durch richtigere Vertheilung der Gase in Kanäle auf 52 bis 56 Stunden heruntergedrückt. Um eine periodische Regelmässigkeit der Beschickungen und Entleerungen der Retorte zu erreichen, erfolgen dieselben gegenwärtig innerhalb 60 Stunden für den Ofen. Das Ausbringen betrug bei:

	Gaskohlen	Fettkohlen
Stückkoks	61,70 Proc.	75,0 Proc.
Kleinkoks	3,50	0,8
Lösche	9,18	1,2
Theer	2,72	2,77
Schwefelsaures Ammoniak	0,924	1,10

Der erhaltene Theer ist sehr dünnflüssig; 100 k desselben ergaben 58,83 Proc. Destillate, 39,51 Pech und 1,65 Proc. Verlnst. Die nähere Untersuchung des Theers lieferte:

An Benzol, scharf mit Schwefelsäure und Natron gereinigt und mehrfach fractionirt:

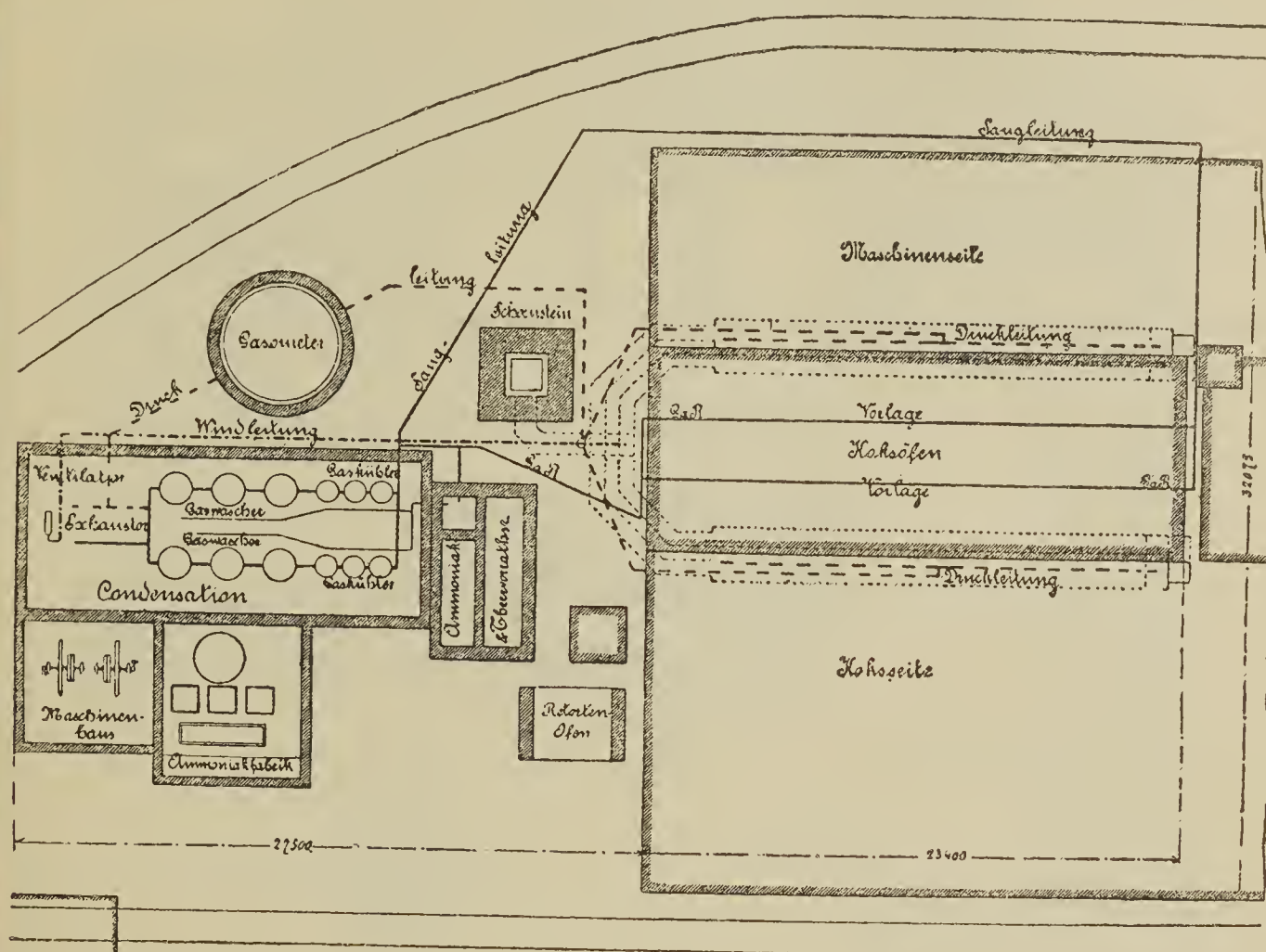
von 80 bis 100° siedend	0,59
„ 100 „ 140° „	0,49
also von 80 bis 140° siedend	1,08
Sogen. „Solvent Naphta“	0,39
Phenol, scharf gereinigt	1,37
Reinanthracen nach L u c k mit Schwefelsäure	0,95

während in allen Gastheeren bisher nur 0,25 bis 0,3 Proc. gefunden wurde.

G. Hoffmann verbindet die Koksöfen mit Siemens'schen Wärmespeicher. Diese Einrichtung ist zuerst versuchsweise bei den Schlesischen Kohlen- und Koks werken in Gottesberg ausgeführt, ohne Anlagen von Condensationsapparaten für Gas, dann mit sehr vollkommener Verflüssigungseinrichtung an einer Anlage von 20 Koksöfen auf der Zeche Pluto bei Wanne und an 20 Koksöfen bei den genannten Werken in Gottesberg. Fig. 21 zeigt die Gesamtanordnung der Koksöfen und die Condensation auf der Zeche Pluto, Fig. 22 bis 27 (S. 26) veranschaulichen näher Einzelheiten derselben. — Die Koksöfen mit lothrechten Zügen in den Seitenwänden sind 9 m lang, haben eine lichte Weite von 0,6 m, eine Höhe von 1,6 m, bis zum Widerlager und die Entfernung von Mitte zu Mitte beträgt 0,95 m. Bei den gewöhnlichen Koksöfen ohne Theer- und Ammoniakgewinnung sind in den Verkokungsräumen Oeffnungen vorhanden, durch welche die Gase aus den Verkokungsräumen zuerst durch die Seitenwände und dann in die Sohlkanäle ziehen, um dort mit zugeleiteter Luft zu verbrennen und durch diese Verbrennung die Verkokungskammer selbst für den Verkokungsprocess genügend zu heizen. Bei dem vorliegenden Ofen fehlt dagegen jede directe Verbindung von Verkokungsraum und Wand; vielmehr hat ausser den Entladungs- und den Beschickungsöffnungen, welche während des Betriebes geschlossen sind, dieser Ofen nur 2 Oeffnungen *a* im Gewölbe, durch welche die bei dem Verkokungsprocess entwickelten Gase aus dem Ofen entweichen können. In der Seitenwand des Ofens unter dem Widerlager ein liegender Kanal *m* angeordnet, welcher über den sämtlichen lothrechten Zügen der Seitenwand hergeht und eine Verbindung derselben ermöglicht. Jeder Sohlkanal ist in der Längsrichtung des Ofens durch eine Scheidewand in zwei Hälften *s* und *S* getheilt. Jede dieser Hälften steht in Verbindung mit zwei Regeneratoren, welche neben einander liegen und von denen *g* und *G* zur Erhitzung des zur Verbrennung zu verwendenden Gases, *l* und *L* zur Erhitzung der zur Verbrennung

es Gases nothwendigen Luft dienen soll. Diese Regeneratoren sind lange Kanäle, die mit feinen Steinen gitterartig ausgesetzt, um eine grosse Oberfläche zu erzielen. Dieselben liegen unter der ganzen Gruppe her und an deren Ende stehen die beiden Lufterhitzer l und L durch eine Wechselklappe entweder mit dem Luftzuströmungsrohre, oder mit dem Gaserhitzer in Verbindung; dabei sind die Gaserhitzer g und G ebenfalls durch eine besondere Wechselklappe entweder mit dem Gaszuströmungsrohre, oder mit dem

Fig. 21.



rnsteine in Verbindung gebracht. Sind nun die Oefen in Hitze und durch f mit Gas beschickt, so entweichen die Gase der verkokenden Kohlen durch die Oeffnung a in die Steigrohre r und gehen bei geöffnetem Ventile v in die Vorlage V . Von hier werden die Gase zur Condensationsanlage, wo sie in den Gaskühlern K gekühlt und in den Gaswäschern (sog. Scrubber) W gewaschen werden (vgl. Fig. 25 bis 27). Die Gase werden dann durch das gleiche Gebläse, welches dieselben nach den Kühlapparaten hingesaugt hat und das überhaupt die ganze Bewegung der Gase lenkt, wieder von der Condensation weg nach den Oefen hingedrückt und zwar je nach Stellung der Wechselklappe des Gasdruckrohres entweder nach dem auf der einen Seite liegenden Gasgenerator g , oder nach dem auf der andern Seite liegenden Regenerator G . — Nehmen wir an, das Gas gehe zum Gasregenerator g , so wird die Wechselklappe der Luftregeneratoren so gestellt, dass die eingeblasene Luft in den Regenerator l tritt. Dieser und der Gasregenerator g münden bei jedem Ofen durch je zwei einander liegende Oeffnungen o und d in den Sohlkanal s . Die Verbrennung erfolgt theils im Sohlkanale selbst, theils auf dem weiteren Wege statt. Der gesammte Gasstrom der in Verbrennung begriffenen Gase und der hoch heissen Verbrennungsproducte fließt durch die neben einander liegenden Steigkanäle c in den wagrechten Kanal m und von da, durch die lothrechten Züge e abfallend, in den Sohlkanal S , von wo die nunmehr sämmtlich als verbrannt anzunehmenden Gase durch den Luftregenerator L und

Fig. 22.

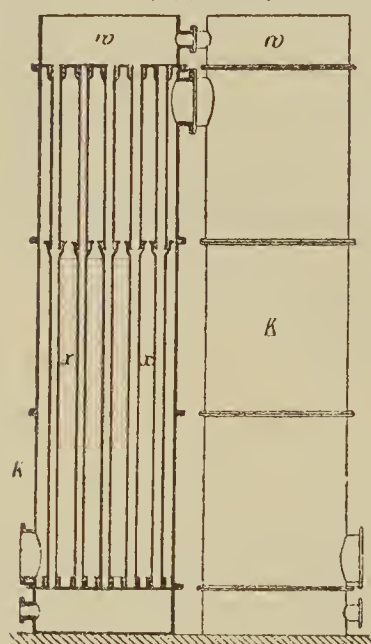
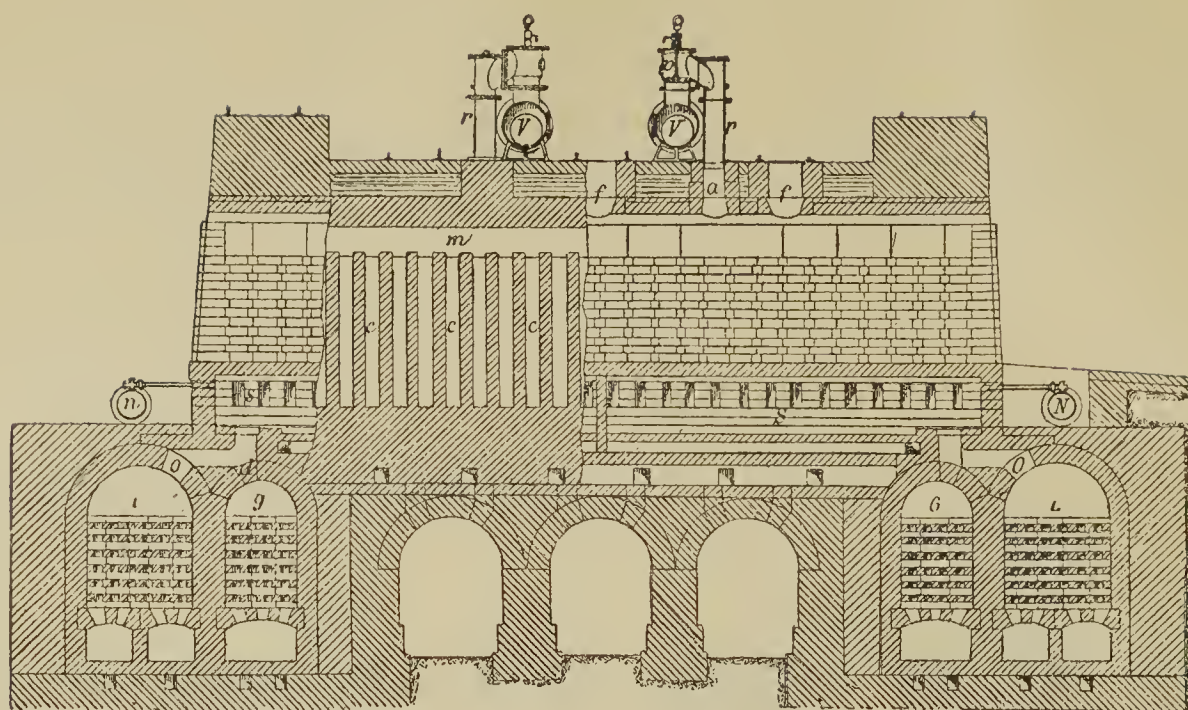


Fig. 25.

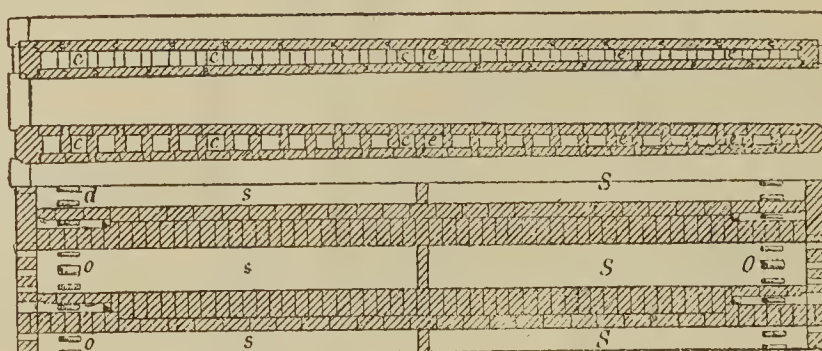


Fig. 24.

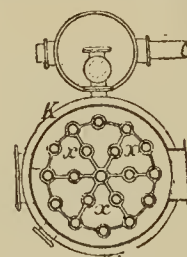


Fig. 26.

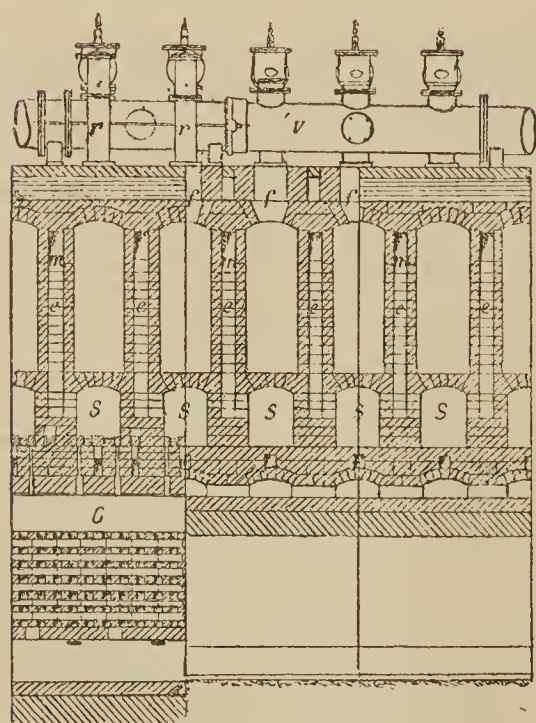


Fig. 23.

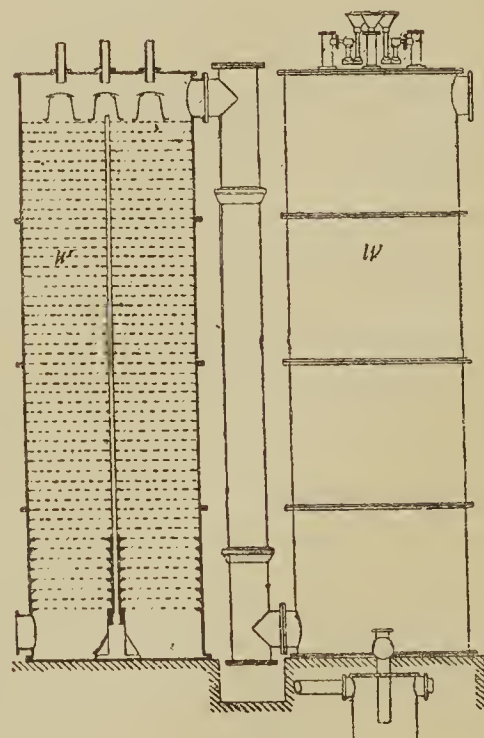


Fig. 27.

den Gasregenerator *G* zum Kamine entweichen und auf diesem Wege ihre Hitze an Gitterwerk der Regeneratoren abgeben. Nach einer bestimmten Zeit, etwa 1 Stun.

werden die beiden Wechselklappen umgestellt und es tritt alsdann der umgekehrte Weg ein. Das Gas tritt aus der Condensation in den Gasregenerator *G*, die Luft in den Luftregenerator *L*. Die Verbrennung findet im Sohlkanale *S* statt. Die Durchrichtung des Gases, der Luft und der Verbrennungsproducte geht durch *e* und *m* und dann durch *c* nach *s* und durch die Regeneratoren *l* und *g* zu dem Schmelzofen.

Dies ist die ursprüngliche Einrichtung der Koksöfen auf Zeche Pluto; es wurde jedoch von Anfang an darauf verzichtet, das Gas zu regeneriren, so dass nur die Luft vorgewärmt wird und zwar aus folgenden Gründen: Das Nebeneinanderliegen der Gas- und Luftregeneratoren kann durch mögliche Undichtigkeiten der Zwischenwände zu einer Vermischung von Gas und Luft bereits in den Regeneratoren, also zu Gemischungen in denselben führen, was Betriebsstörungen zur Folge haben müsste. Ferner geht bei jeder Umstellung der Wechselklappe ein ganzer Regeneratorinhalt an Gas verloren und dieser ist bei der Grösse der Regeneratoren nicht unbedeutend. Zudem kommt das bei der Umstellung weggehende heisse Gas zwischen Klappe und Hornstein mit dem Inhalte des heissen Luftregenerators zusammen und es können Explosionen erfolgen. Endlich ist das Volumen der zur Verbrennung des Gases nothwendigen Luft ungefähr das 6fache des Gases; es erscheint also bei dieser Zusammensetzung einfacher und wichtiger, die grosse Masse Verbrennungsluft allein auf eine sehr hohe Temperatur zu bringen, als ausser der Verbrennungsluft auch noch die kleine Menge Gas zu erhitzen und die hierzu nöthige Hitze der Verbrennungsluft zu entnehmen. Man benutzt daher beide neben einander liegende Regeneratoren nur für die Luft und führt das Gas aus dem von der Condensation zurückkommenden Gasdruckrohre je nach Stellung der Wechselklappe entweder nach dem Rohre *n*, oder nach dem auf der andern Seite der Koksöfen liegenden Rohre *N*. An jedem Ofen ist durch eine kleine Gasdüse, welche mit einem Hahne versehen ist, eine Verbindung zwischen Gasdruckrohr und Ofensohlkanal hergestellt. Die Klappe im Gasdruckrohre und die Klappe im Ende der Luftregeneratoren werden entsprechend gestellt. Wenn also das Gas durch die Gasdruckleitung und deren Düsen in die Sohlkanäle auf der einen Seite tritt, so streicht auch die Luft durch die auf der gleichen Seite befindlichen Luftregeneratoren in dieselben Sohlkanäle und die Verbrennung und der Weg der Verbrennungsproducte ist der schon dargelegte. Bei der Umstellung findet der umgekehrte Weg statt.

Statt der zwei Regeneratoren auf jeder Seite wendet man daher jetzt nur noch einen einzigen auf jeder Seite der Batterie an und dienen diese nur zum Wiedererhitzen der Luft. Durch diese einräumige Lufterhitzung mit wechselnder Zugrichtung kann die Verbrennungsluft ganz ausserordentlich rasch und hoch erhitzt werden, viel rascher als höher als durch diejenigen mehrräumigen Anlagen, welche auf der stetigen Erzeugung der Verbrennungsluft durch Wände hindurch beruhen, auf deren einer Seite die Hitze heizt, während auf der anderen die zuströmende Verbrennungsluft sich erhitzen soll. Die Luft kommt bei dieser Siemens'schen Regeneration auf Zeche Pluto auf eine Temperatur von über 1000° und durch Anwendung einer so hochgradig erhitzten Luft als Verbrennungsluft wird es ermöglicht, dass von den aus der Condensation zurückkommenden kalten und durch den Verlust an Theer weniger heizkräftigen Gasen nur ein gewisser Theil gebraucht wird, um durch seine Verbrennung den Verkoksungsprocess im Gange und die Oefen hinreichend heiss zu erhalten. Es hat sich im Betriebe auf Pluto herausgestellt, dass man nicht das sämmtliche vorhandene Gas zur Heizung der Oefen verwenden darf, wenn die betreffenden Verbrennungsstellen nicht zu heiss werden sollen, und dass man also viel mehr Gas hat, als man zur Erhaltung des Verkoksungsprocesses braucht; es beträgt der Ueberschuss etwa

100 cbm für Ofen und Tag. Die Temperatur in Sohlkanälen und Seitenwänden so hoch, dass der Verkokungsprocess bei normaler Ladung, der Ofen mit 57 trockener Kohlen gerechnet, in 48 Stunden vor sich geht; sehr häufig ist die Garungszeit eine geringere. Wird die Garungszeit eine geringere, als erwünscht, so braucht man nur weniger Gas zuzuführen, um durch eine kleine Erniedrigung der Temperatur wieder eine Garungszeit von 48 Stunden zu bekommen. Man hat überhaupt den Process ganz ausserordentlich in der Hand, weil sowohl Gas, als Luft eingeblasen und die Mengen beider genau geregelt werden können. Die Güte des Koks ist ganz vorzügliche. Das Ausbringen an Koks ist in Folge des völligen Luftabschlusses um 7 Proc. höher als bei gewöhnlichen Oefen.

Die Gaskühler *K* (Fig. 25 und 26 S. 26) sind eiserne stehende Cylinder, mit Deckel und Boden derselben befestigten Eisenröhren α . Aus dem Aufsatze *w* strömt Wasser durch die Eisenröhren nach unten und kühlt das Gas ab, welches seinen Weg zwischen diesen Kühlröhren der Richtung des kalten Wassers entgegen nimmt. Mehrere Gaskühler stehen so mit einander in Verbindung, dass das Kühlwasser, welches von dem ersten Gaskühler unten abfließt, bei dem zweiten oben einfließt und so fort, während das Gas den entgegengesetzten Weg macht. Das Gas hat nach seinem Entweichen aus dem Ofen im Steigrohre eine Temperatur von 600 bis 700°, in der Vorlage eine solche von 200 bis 400° je nach der Entfernung vom Steigrohre, vor den Gaskühlern eine Temperatur von 75 bis 120°, hinter denselben von 17 bis 30°. Durch die Abkühlung verliert das Gas einen grossen Theil Theer und Ammoniakwasser und zwar von dem gesammten Ammoniakwasser, welches die Condensation liefert, etwa 75 Proc. In den als Gaswascher dienenden stehenden eisernen Cylindern *W* (Fig. 27 S. 26) ist in Abständen von etwa 10 cm eine grosse Zahl von gelochten Blechen über einander gebracht. Auf das oberste Blech tropft fortwährend kaltes Wasser, so dass von Blech zu Blech ein Regen von Wassertropfen nieder- und dem Gase entgegenträufelt, welches in der dem Wasser entgegengesetzten Richtung sich bewegt und seinen Ammoniakgehalt an das Wasser abgibt. Das Ammoniak haltige Wasser fliesst unten ab und wenn es noch nicht hinreichend stark an Ammoniak ist, nochmals und weiterhin so nach oben und dem Gase entgegen gepumpt, bis es für den Verkauf genügend reich an Ammoniak ist. Mehrere Gaswascher stehen so mit einander in Verbindung, dass das Gas bei seinem Durchgange durch dieselben in dem letzten vor seinem Austritte nur mit reinem Wasser in Berührung kommt und dass die Anreicherung des Ammoniakwassers in denjenigen Gaswaschern stattfindet, in welche das Gas zuerst eintritt. Die Gaswascher entfernen die in den Gaskühlern noch übrig gebliebenen 25 Proc. des Ammoniakgehaltes und bringen auch zugleich mit dem Ammoniakwasser noch sehr viel Theer zur Ausscheidung. Die Temperatur des Gases wird bei Anwendung von genügend kaltem Wasser in den Gaswaschern bis auf 13° heruntergebracht. Die Trennung des Theers und Ammoniakwassers findet in Cisternen nach dem specifischen Gewicht statt. In den Ammoniakwasser wird für den Verbrauch so lange auf den Gaswaschern angereichert, bis es etwa 3 bis 3,5° B. hat, entsprechend 1,78 Proc. Ammoniak; da nun etwa 14 Proc. 3grädiges Ammoniakwasser entfallen, so stellt sich die Ausbeute an Ammoniak, auf schwefelsaures Ammoniak gerechnet, auf etwa 1 Proc. der trockenen Kohle.

Auf Zeche Pluto wird das Ammoniakwasser nicht auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet, sondern als Ammoniakwasser nach seinem Ammoniakgehalte nach Graden Beaumé verkauft. Die Theerausbeute betrug hier im Durchschnitte des besten Betriebsmonates 3,46 Proc., bei dem schlechtesten Monates 2,78 Proc. auf trockene Kohle gerechnet. Diese Schwankungen im Ausbringen sind darauf zurückzuführen, dass man längere Zeit nur unbedeutende Mengen Kühlwassers zur Verfügung hatte. Der Kühlwasserbedarf ist für jeden Ofen täglich 5 cbm. — Der Gehalt des Theeres an den in Betracht kommenden Stoffen ist auf wasserfreien Theer berechnet.

Benzol	0,954 bis 1,06 Proc. vom Theer,
Naphtalin	4,27 " 5,25 " " "
Anthracen	0,575 " 0,64 " " "
Pech	etwa 50 " " "

n diesem Pech kann je nach der Menge des unlöslichen Rückstandes noch ein mehr oder weniger grosser Theil bei fortgesetzter Destillation übergetrieben werden. Der in concentrirter Essigsäure oder Benzin unlösliche Rückstand beträgt 10 bis 25 Proc. des Theeres. — Wie schon erwähnt, sind in jedem Ofen 100 cbm Gas übrig, welches folgende Zusammensetzung hat:

	Kokereigas
Benzoldampf	0,60
Aethylen (C_2H_4)	1,61
Schwefelwasserstoff	0,42
Kohlensäure	1,39
Kohlenoxyd	6,41
Wasserstoff	52,69
Methan	35,67
Wasser	1,21

Der Geldertrag aus der Gewinnung der Nebenproducte hängt, abgesehen von der Construction der Koksöfen und der Condensation, auch abgesehen von der sorgsamsten Führung des Betriebes, wesentlich von der Zusammensetzung der Kohle ab, d. h. von dem Gehalte an Gas, an Theer und an Ammoniak. Gute Koks kohlen eignen sich also jedenfalls zugsweise zu einer Verkokung mit gleichzeitiger Gewinnung der Nebenproducte. Bei Annahme eines Theerpreises von 5,50 Mark für 100 k stellt sich auf 10 t trockene Kohlen der Reinerlös an Theer bei einem Ausbringen von 3,5 Proc. auf 19,25 Mark. Die Ammoniakausbeute aus Kohlen ist in Westfalen allgemein etwa 1 Proc. der trockenen Kohlen auf schwefelsaures Ammoniak gerechnet. In Oberschlesien ist die Kohle meist noch reicher an Ammoniak und beträgt bis zu 1,37 Proc. der trockenen Kohle auf schwefelsaures Ammoniak berechnet. In Niederschlesien ist der Gehalt etwa 0,8 bis 0,9 Proc., also niedriger, und im Saarbrücker Bezirk sogar 0,7 bis 0,8 Proc., immer auf schwefelsaures Ammoniak und trockene Kohle berechnet. Bei Annahme des Marktpreises von 27 Mark für 100 k schwefelsaures Ammoniak (inzwischen auf 20 Mark gefallen) und bei Abzug von 5 Mark Fabrikationskosten für 100 k schwefelsaures Ammoniak stellt sich der Reinerlös an Ammoniak auf 10 t trockene Kohle bei einem Ausbringen von 1,37 Proc. Ammoniumsulfat auf 30,10 Mark. Man kann annehmen, dass ein Koksofen, der mit allen Condensationsanlagen zur Gewinnung der Nebenproducte ausgerüstet ist, das 3- bis 4-fache von einem gewöhnlichen Koksofen kostet.

Eine sehr wichtige Neuerung ist die Gewinnung des Benzols aus dem Kokereigas durch Waschen derselben mit Theeröl¹⁾. Nach Donath werden aus 1 t Steinkohle bei der Verkokung 28 cbm Gas erhalten, welche für 1 cbm Anthracenöl 40 g roher Leichtöle abgeben. Wenn eine Koksanstalt täglich 3000 t Kohle verkocht, so liefert sie demnach täglich 84 000 cbm Gas. Zum Befördern dieser Gasmenge ist ein Gebläse erforderlich, das stündlich die Gasmenge von 3500 cbm saugen und durch 3 m Flüssigkeitshöhe der Absorptionsöle durchpressen kann, wobei der wirkliche Gesamtdruck, den das Gas zu überwinden hat, jedoch nur einer Wassersäule von 170 cm entspricht; die hierzu nothwendigen Rohrleitungen besitzen zweckmässig 0,5 m Durchmesser. Damit das Gas nicht stossweise in die Absorptionscolonnen gelangt, muss zwischen dem Gebläse und den Colonnen ein Behälter als Gaswäscher eingeschaltet werden, und da das Gas durch die Comprimirung erwärmt, bei hoher Temperatur aber weniger gut von den Anthracenölen absorbiert wird, so muss das Gas vorher entsprechend abgekühlt werden. Die Absorptionscolonnen selbst haben einen Durchmesser von 2,1 m etwa eine Höhe von 3 m und eine ähnliche Construction, wie die Colonnen in der Ammoniaksodafabrikation. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Absorptionsöle im günstigsten Falle 10 Proc., im minder günstigen

1) Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1898) Bd. 2.

6,7 Proc. roher Leichtöle aufnehmen, woraus sich ergibt, dass für täglich 84 000 Gase 30 240 bis 52 640 k Absorptionsöle zur Anwendung gelangen müssen, und demnach, um die absorbirten Leichtöle (3360 k) wieder vollständig abzutreiben, 33 bis 56 000 k der angereicherten Oele abzudestilliren sind. Wenn man hierbei bis völligen Abtreibung der bis 200° siedenden Bestandtheile geht, so benöthigt 267 200 k Dampf von 4 Atm. Spannung und ungefähr 125 cbm Kühlwasser, sowohl das Destillat von rohen Leichtölen, als auch die abdestillirten Rückstände zu kühlen.

Bekanntlich gelingt es nie, den gesamten Stickstoff der Steinkohle der trockenen Destillation in Ammoniak überzuführen. So fand W. Foster der Destillation einer Steinkohle mit 1,73 Proc. Stickstoff 14,51 Proc. des Gesamtstickstoffes als Ammoniak, 1,56 Proc. als Cyan, 35,26 Proc. im Gase und 48,66 Proc. in den Koks. Winkler (J. 1884, 1249) untersuchte die verarbeiteten Kohlen die gewonnenen Koks der Koksanlage in Deuben. Die eingesetzte Beschickung 50 hl oder 4061,5 k Steinkohle hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	58,44 Proc.
Wasserstoff	3,75
Sauerstoff	5,99
Stickstoff	1,08
Schwefel	1,92
Asche	10,05
Wasser	18,77

und lieferte:

15,0 hl oder	719,5 k guten Koks
33,0 „ „	1359,5 „ Cinder
2,3 „ „	144,0 „ Koksasche
<hr/>	
50,3 hl oder	2223,0 k

Im Verhältnisse dieser Gewichte wurde die Durchschnittsprobe Koks zusammengesetzt, welche bestand aus:

Kohlenstoff	72,88 Proc.
Wasserstoff	0,48
Sauerstoff	2,31
Stickstoff	0,56
Schwefel	2,56
Asche	18,36
Wasser	2,85

Demnach lieferten 100 Th. obiger Steinkohle bei der Verkokung

53,2 Th. Koks			46,8 Th. flüchtige Producte		
mit		entsprechend	mit		entsprechend
Kohlenstoff	. 39,91 Th.	68,3 Proc.	Kohlenstoff	. 18,53 Th.	31,7 Proc.
Wasserstoff	. 0,26	6,9	Wasserstoff	. 3,49	93,1
Sauerstoff	. 1,27	21,2	Sauerstoff	. 4,72	78,8
Stickstoff	. 0,31	28,7	Stickstoff	. 0,77	71,3
Schwefel	. 1,40	72,9	Schwefel	. 0,52	27,1
Asche	. 10,05	100,0	Asche	. —	8,0
Wasser	. —	0,0	Wasser	. 18,77	100,0
<hr/>			<hr/>		
53,20 Th.			46,80 Th.		

Wie viel von dem bei diesem Versuche in die flüchtigen Producte übergegangen Stickstoffe darin in Gestalt von Ammoniak enthalten war, liess sich nicht ermitteln. Winkler nimmt aber an, dass jährlich 18 000 000 t Steinkohlen verkokt werde, woraus man 58 600 t Ammoniak gewinnen könnte. (Vgl. J. 1889, 13; 1894, 51.)

K o k s bilden eine dichte Masse, welche schwer zu zerbrechen und zu zerdrücken und keine zu grossen Blasenräume enthalten soll. Koks aus backenden Stück-
 en zeigen blumenkohlähnlich gewundene Umrisse und ein geflossenes Ansehen, in
 ge der feinen Zertheilung von Kohlenstoff, der sich bei hoher Temperatur aus den
 Beginn der Verkokung sich bildenden Kohlenwasserstoffen abscheidet. Die Farbe
 schwarzgrau bis eisengrau, der Glanz ein matter Metallglanz. Der organisch
 undene Schwefel wird nur zum Theil beim Verkoken entfernt.

Entgasung, Vergasung, Verbrennung.

Für die Verwendung der bisher besprochenen Brennstoffe (Holz, Torf, Kohle) ist
 entlich ihr Verhalten beim Erhitzen.

1. Für sich allein erhitzt: Verkohlen (S. 12), Verkoken (S. 22), Leuchtgas (S. 34).
2. Unter Zufuhr von gebundenem Sauerstoff (H_2O , CO_2): Wassergas (S. 49), Mischgas (S. 44).
3. Mit beschränkter Zufuhr von freiem Sauerstoff (Luft): Generatorgas (S. 40).
4. Mit ausreichender Luftzufuhr: Gewöhnliche Feuerungen (S. 58).

Die Vorgänge unter 1. werden mit **Entgasung**, die unter 2. und 3. mit **Vergasung** bezeichnet; 1. und 2. gehen unter **Wärmebindung**, 3. und 4. unter **Wärmeentwicklung** vor sich.

Entgasung. Wird Holz erhitzt, so entweicht zunächst das hygroskopische
 wasser, bei etwa 170^0 entweicht ein Theil des Kohlenstoffes als Kohlensäure,
 Kohlenoxyd, Methan; Wasserstoff und Sauerstoff spalten sich als Wasser ab, es treten
 ähnlich die Bestandtheile des Holzgeistes (Methylalkohol u. s. w.), Essigsäure,
 Acetaldehyd u. dergl. auf, während die zurückbleibende Holzkohle immer reicher an
 Kohlenstoff wird. Nachfolgende Uebersicht zeigt die wesentlichen Stoffe der Holz-
 entgasung:

Holz	20 bis 25 Proc. Gas	Kohlensäure CO_2
		Kohlenoxyd CO
		Wasserstoff
		Methan CH_4
		Acetylen C_2H_2
		Aethylen C_2H_4
		Propylen C_3H_6
		Butylen C_4H_8
		Benzol C_6H_6
		Benzol C_6H_6
		Toluol C_7H_8
		Xylol C_8H_{10}
		Styrolen C_8H_8
	Naphtalin $C_{10}H_8$	
	Reten $C_{18}H_{18}$	
	3 bis 9 Proc. Theer	Paraffin $C_{20}H_{42}$ bis $C_{22}H_{46}$
		Pyrogallussäuredimethyläther $C_8H_{10}O_3$
		Phenol C_6H_6O
		Parakresol, Guajakol, Kresol
		Phlorol $C_8H_{10}O$
Brenzcatechin $C_6H_6O_2$		
Methylester des Brenzcatechins (Guajakol) und Homologe		
	{ $C_7H_8O_2$ $C_8H_{10}O_2$ $C_9H_{12}O_2$	
		Brandharze

Holz	{	35 bis 45 Proc. Holzessig (Wasser u.)	Furfurol $C_5H_4O_2$
			Ameisensäure CH_2O_2
			Essigsäure $C_2H_4O_2$
			Propionsäure $C_3H_6O_2$
			Buttersäure $C_4H_8O_2$
			Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$
			Capronsäure $C_6H_{12}O_2$
			Crotonsäure $C_4H_6O_2$
			Angelicasäure $C_5H_8O_2$
			Aceton C_3H_6O
			Essigsäures Methyl $C_3H_6O_2$
			Methylalkohol CH_4O
			Allylalkohol C_3H_6O
			Methylamin CH_5N
			Hydrocoerulignon $C_{15}H_{16}O_6$
			Phenole, Guajacole und Brandharze
	{	20 bis 30 Proc. Holzkohle	Kohlenstoff
			Wasserstoff und Sauerstoff
			Asche

Die bei der Destillation von Buchenholz entwickelten Gase enthalten nach Untersuchungen des Verf. (J. 1880, 417) 58 bis 65 Proc. Kohlensäure, 30 bis 35 Proc. Kohlenoxyd, bis 5 Proc. Methan, bis 4 Proc. Wasserstoff; der Brennwerth dieser Gase ist sonach gering. Aehnlich sind die bei der Entgasung von Torf entwickelten Producte, während die aus Braunkohlen schon einen wesentlich höheren Brennwerth zeigen (vgl. Paraffin).

Am vollständigsten sind die Entgasungsproducte der Steinkohle bekannt (siehe Tabelle S. 34 und 35).

Je nach Höhe und Dauer der Erhitzung sind diese Producte verschieden. erhielt Wright aus derselben Menge Kohle, je nach der angewendeten Temperatur 8,25 bis 12 cbm Leuchtgas folgender Zusammensetzung:

Menge	8,25 cbm	9,7 cbm	12 cbm
Wasserstoff	38,09 Proc.	43,77 Proc.	48,02 Proc.
Kohlenoxyd	8,72	12,50	13,96
Methan	42,72	34,50	30,70
Schwere Kohlenwasserstoffe .	7,55	5,83	4,51
Stickstoff	2,92	3,40	2,81

Eine Kohle, welche zur völligen Entgasung 6 Stunden erforderte, gab in den angegebenen Zeiten Gase folgender Zusammensetzung:

Nach	10 Min.	1 Std. 30 Min.	3 Std. 25 Min.	5 Std. 35 Min.
Schwefelwasserstoff	1,30	1,42	0,49	0,11
Kohlensäure	2,21	2,09	1,49	1,50
Wasserstoff	20,10	38,33	52,68	67,12
Kohlenoxyd	6,19	5,68	6,21	6,12
Methan	57,38	44,03	33,54	22,58
Schwere Kohlenwasserstoffe . . .	10,62	5,98	3,04	1,79
Stickstoff	2,20	2,47	2,55	0,78

Derselbe gibt folgende Vertheilung der Bestandtheile von 100 Th. Derbyshire-Silkstone-Kohle bei etwa 800^o. Destillationstemperatur:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Stickstoff	Sauerstoff
3	57,38	1,24	1,05	1,06	1,28
r	6,11	0,46	0,05	0,06	0,60
Wasser	0,08	1,06	0,12	0,22	8,30
.	7,56	2,85	Spur	0,36	1,46
Reinigungsmasse .	0,22	0,02	0,39	0,01	0,56
	71,35	5,63	1,61	1,71	12,20

100 k Kohle gaben somit 64,97 k Koks (mit 2,96 Asche), 7,27 k Theer, 9,78 k Wasser, 21,14 cbm Leuchtgas. Bei etwa 1100° entgast:

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Stickstoff	Sauerstoff
.	57,95	0,70	0,77	0,47	1,24
r	4,78	0,38	0,06	0,05	1,18
asser	0,08	1,06	0,13	0,21	8,30
.	8,53	3,42	Spur	0,86	2,30
einigungsmasse .	0,38	0,04	0,74	0,02	0,93
	71,73	5,61	1,70	1,61	13,95

Erhalten wurden 31,21 cbm Leuchtgas, 64,10 k Koks, 6,47 k Theer, 9,78 k Wasser. Die Analyse der Kohlen ergab:

Kohlenstoff	75,71
Wasserstoff	6,27
Schwefel	1,72
Stickstoff	1,62
Sauerstoff	11,59
Asche	2,99

Es wurde somit in den Producten weniger Kohlenstoff, aber mehr Sauerstoff gefunden. (Vgl. J. 1889, 25 u. 30.)

Ein grosser Theil dieser Stoffe ist unmittelbar aus der Kohle, ein anderer aus den Producten entstanden, da mit der Dauer und Höhe der Temperatur sich die Wirkung der ersten Destillationsproducte auf einander steigert. Aethylen z. B. zersetzt sich in der Hitze theilweise in Wasserstoff und Naphtalin, theils nach: $C_2H_4 = 2H_2$, Methan nach $CH_4 = C + 2H_2$. Mit Wasserdampf geben beide Gase: $CH_4 + H_2O = CO_2 + 3H_2$ und $C_2H_4 + 2H_2O = 2CO + 4H_2$.

l. Methan geben mit 6 Vol. Sauerstoff: $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$.

Berthelot's eingehenden Versuchen bildet das Methan Aethylen, Propylen, reicht die ganze Reihe der polymeren Kohlenwasserstoffe, Acetylen gibt Benzol eine polymere Reihe $(C_2H_2)_n$ u. s. f. Ausserdem wirken Wasserdampf und Kohlen- in der S. 37 besprochenen Weise auf die Kohle.

Vollständige Analysen von fertigem Leuchtgase, und zwar: Heidelberger von R. Bunsen, Königsberger Gas von Blochmann, Hannoversches Gas Verf. 1):

1) J. 1882, 1142; 1883, 1270; 1886, 160; 1887, 160.

Steinkohlen-Entgasung.

Siedepunkt	Kohlenwasserstoff		Andere neutrale Stoffe	Säuren	Basen
	Fettreihe	Aromatische Reihe			
22 23 25	Methan, CH_4 Aethylen, C_2H_4 Acetylen, C_2H_2 Propylen, C_3H_6 Allylen, C_3H_4 Butylen, C_4H_8 Crotonylen, C_4H_6 Amylen, C_5H_{10} Pentan, C_5H_{12}		Wasserstoff Stickstoff Cyan, Cn Kohlenoxyd, CO Kohlenoxysulfid, COS	Schwefelwasserstoff, H_2S Cyanwasserstoff, CNH Kohlensäure CO_2	Ammoniak, NH_3
20° 33 38 47 70 71 81 82 84 94 98	Hexan, C_6H_{14} Hexylen, C_6H_{12} Hexoxylen, C_6H_{10}	Benzol, C_6H_6	Schwefelkohlenstoff, CS_2		
100 111 113 115 119	Heptylen, C_7H_{14} Heptan, C_7H_{16}		Acetonitril, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ Thiophen, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$		
124 126 134	Octan, C_8H_{18}	Toluol, C_7H_8	Wasser, H_2O Thiotolol, $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$	Essigsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
137 141 142 145 152	Paraxylol, C_8H_{10} o- und m-Xylol, C_8H_{10} Styrol, C_8H_8		Thyoxen, $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}$		Pyrrol, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ α -Picolin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ α -Dimethylpyridin, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$
	Nonan, C_9H_{20}				

[illegible]

	Bunsen	Blochmann	Fischer	
			I	II
Benzol, C_6H_6	1,33	0,66	0,69	0,59
Propylen, C_3H_6	1,21	0,72	0,37	0,64
Aethylen, C_2H_4	2,55	2,01	2,11	2,48
Methan, CH_4	34,02	35,28	37,55	38,75
Wasserstoff	46,20	52,75	46,27	47,60
Kohlenoxyd	8,88	4,00	11,19	7,42
Kohlensäure	3,01	1,40	0,81	0,48
Sauerstoff	0,65	—	Spur	0,02
Stickstoff	2,15	3,18	1,02	2,02

Der Brennwerth der Bestandtheile des Leuchtgases ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Mol.-Gewicht	Wasser von 0° als Verbrennungsproduct		Wasserdampf von 20° als Verbrennungsproduct	
		1 Mol.	1 cbm ¹⁾	1 Mol.	1 cbm
		hw	w	hw	w
Benzoldampf, C_6H_6	78	7870	35 290	7546	33 830
Propylen, C_3H_6	42	5000	22 420	4676	20 970
Aethylen, C_2H_4	28	3412	15 300	3196	14 330
Methan, CH_4	16	2135	9 574	1919	8 610
Wasserstoff, H_2	2	690	3 090	582	2 610
Kohlenoxyd, CO	28	682	3 058	682	3 058

Für 1 cbm Leuchtgas mittlerer Zusammensetzung ergibt sich darnach folgender Brennwerth berechnet auf Wasser von 0° und Wasserdampf von 20° als Verbrennungsproducte:

	Zusammensetzung	Brennwerth	
		Wasser	Dampf von 20°
Benzol	0,8	282 w	270 w
Propylen	0,7	157	147
Aethylen	2,3	351	330
Methan	36,0	3445	3100
Wasserstoff	48,0	1483	1253
Kohlenoxyd	8,0	244	244
		5962 w	5344 w

Nun geben 100 k guter Gaskohlen (von je etwa 8000 w = 80 hw Brennwerth bei sorgfältigem Betriebe 29 bis 30 cbm Leuchtgas, 1 k Kohle also 0,3 cbm Gas, entsprechend rund 1600 w. Das bei der Entgasung der Steinkohlen gewonnene Leuchtgas entspricht also rund 20 Proc. des Gesamtbrennwerthes der Kohlen. Allerdings erhält man als Nebenproducte von 100 k Kohlen 50 bis 70 k Koks, wovon aber nach Art der Feuerung noch 10 bis 20 k zum Heizen der Retorten erforderlich sind, ferner Theer, Ammoniakwasser und Reinigungsmasse, deren Werth aber ungenügend schwankend ist ²⁾). Können diese Stoffe gut verwerthet werden, so können sich die Kosten der Leuchtgasgewinnung ungemein niedrig stellen, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

1) Der Brennwerth von 1 cbm Gas ergibt sich aus der Erwägung, dass das Mol.-Gewicht in k = 22,3 cbm. Hierbei ist angenommen, dass das bei der Verbrennung gebildete Wasser sich auf 0° abkühle. Da aber bei allen Feuerungen das Wasser als Dampf entweicht, so ist vorzuziehen, die Brennwerthbestimmungen auf Wasserdampf von etwa 20° zu berechnen, und für je 1 k Wasser 600 w (= 6 hw) abzuziehen.

2) In Breslau z. B. schwankte in den letzten 10 Jahren der Preis für 100 k Theer zwischen 2, 3 und 6, 8 Mark, für 100 k Ammoniakwasser zwischen 0,36 bis 1,4 Mark.

ungen aus den Berichten der Gaswerke der Stadt Köln für die Betriebsjahre vom April 1882/83, 1886/87 und 1888/89 zeigen.

	1882/83	1886/87	1888/89
Gesamterzeugung an Gas	cbm 13 447 880	16 963 630	19 394 800
nutzbar	„ 12 387 191	15 605 456	18 091 997
Gasverlust	„ 1 058 489	1 357 374	1 302 803

Aus 1000 k westfälischer Kohle wurden erzeugt:

Gas	cbm 298,48	295,88	296,74
nutzbares Gas	„ 274,94	272,19	276,45
verkäuflicher Koks	k 601	620	571
Theer	„ 49	45	44,5
Schwefelsaures Ammoniak	„ 9,4	10	9,3
Ausgaben:	Mark 640 516	985 126	—
(davon für Kohlen)	„ 430 440	575 551	641 042)

Einnahmen:

Koks	Mark 255 387	294 340	349 701
Theer	„ 119 773	31 988	69 639
Ammoniak	„ 133 693	91 281	103 702
Ferrocyan	„ 19 996	17 293	18 140

cbm Leuchtgas kostete daher auf der Fabrik (ohne Verzinsung, Rohrnetz u. dergl.) im 1882/83 nur 0,83 Pfg., dagegen 1886/87 über 3 Pfg. Dieses erklärt sich daraus, dass, und im Jahre 1882/83 die Einnahmen für die Nebenproducte die Kosten der Kohlen um fast 10 Mark übertrafen, sie im Jahre 1886/87 um 170 000 Mark darunter blieben¹⁾.

Die Preise der Nebenproducte würden voraussichtlich noch mehr heruntergehen, wenn man das Leuchtgas nun auch allgemein als Heizgas und Kraftgas verwenden, was übrigens schon deshalb sehr schwierig wäre, weil sich nur verhältnissmäßig wenig Kohlen zur Herstellung von Leuchtgas eignen.

Generatorgas. Um den nach der Entgasung der Kohlen verbleibenden festen Kohlenstoff (Koks) zu vergasen, muss Sauerstoff zugeführt werden. Dieses kann geschehen durch freien Sauerstoff (atmosphärische Luft) oder durch gebundenen Sauerstoff (Wasser, Kohlensäure). Hierbei kommen folgende Reactionen in Frage:

Reaction	Wärme im Feuerraum	Brennwerth des erhaltenen Gases
1. $C + O_2 = CO_2$ 976 hw	976 hw	0
2. $C + O = CO$ 294	294 „	682 hw
3. $C + CO_2 = 2 CO$ — 976 + 588	— 388 „	1364 „
4. $C + H_2O = CO + H_2$ — 582 + 294 — 690 + 294	— 288 „ — 396 „	1264 „ ²⁾ 1372 „ ³⁾
5. $C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2$ — 1164 + 976 — 1380 + 976	— 188 „ — 404 „	1164 „ ²⁾ 1380 „ ³⁾

Es somit entsteht nur bei der Vergasung des Kohlenstoffes durch freien Sauerstoff, bei Verwendung von gebundenem Sauerstoffe wird Wärme gebunden, welche von aussen zugeführt (bei der Vergasung in Retorten) oder in der Kohle

Im Jahre 1881/82 war es sogar vortheilhaft, 20 077 cbm Leuchtgas unter den Retorten zu brennen und dafür entsprechend Koks zu verkaufen.

Für Wasserdampf von 20°.

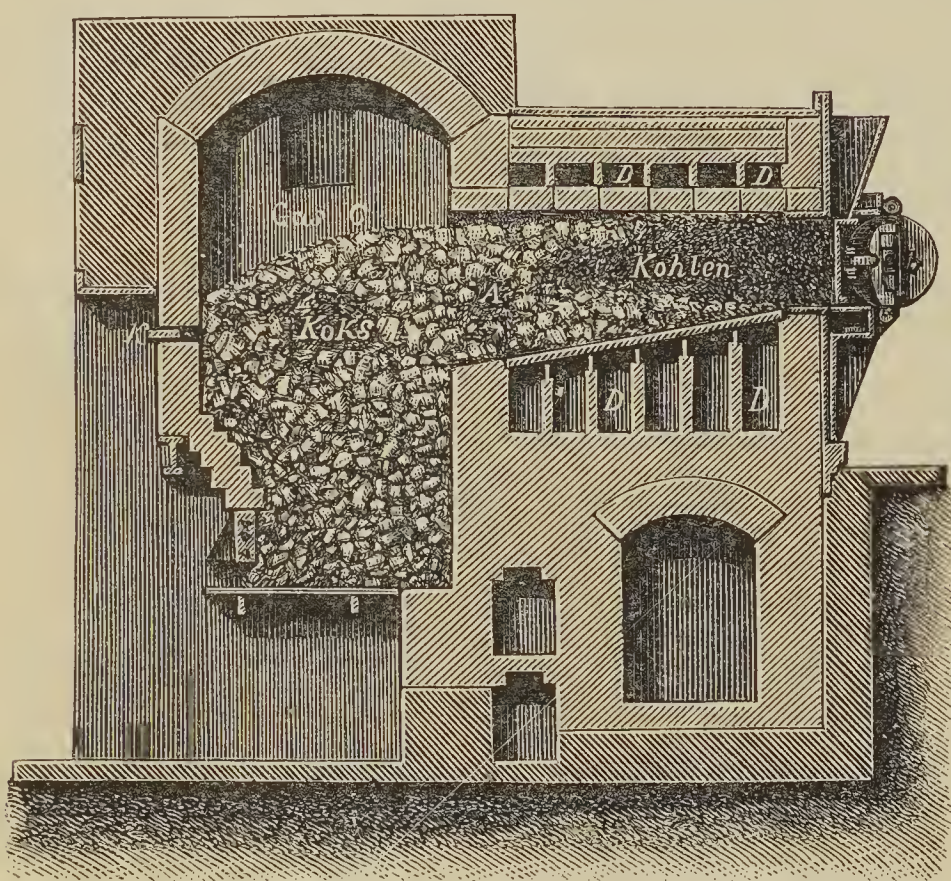
Für flüssiges Wasser als verbr. Proc.

selbst durch Miteinführung von freiem Sauerstoffe (Luft) erzeugt werden. Letzteres kann wieder getrennt oder gleichzeitig geschehen.

Bei Koksgeneratoren (S. 78) ist die Vergasung möglichst der ersten Erzeugung entsprechend einzurichten, da die nach der zweiten entstehende Kohlensäure keinen Brennwerth mehr hat. Die bei der Vergasung von 12 k Kohlenstoff gebildeten 28 k oder 22,3 cbm Kohlenoxyd haben somit einen Brennwerth von nur 6823 hwh statt 976 hwh der ursprünglichen Kohle. Die 294 hwh, welche im Generator entweichen, sind, d. h. 30 Proc. des Gesamtbrennwerthes der Koks, werden ebenfalls verworfen, wenn die Gase mit der vollen Temperatur in die Feuerung treten, wie dieses bei den in die Retortenöfen hineingebauten Koksgeneratoren der Leuchtgasfabriken ja der Fall ist. Sie sind aber vollständig verloren, wenn man das Gas auf die Betriebstemperatur abkühlen lässt, wie zweifellos erforderlich, wenn von einer allgemeinen Einführung des Gases die Rede sein soll.

Auch die meisten der in der Industrie verwendeten Gasfeuerungen lassen einen Theil dieser Wärme verloren gehen, da nur wenige Betriebe so wie die Leuchtgasfabrikation den Gaserzeuger unmittelbar unter oder neben dem Verbrennungsofen haben. Man gibt in sehr vielen Fällen, z. B. bei den für Glashütten, Eisenhütten u. dergleichen verwendeten Siemens'schen Gasfeuerungen, einen Theil der Wärme verloren, um dafür einen einfachen Betrieb zu erhalten (vgl. S. 41).

Fig. 28.



liche Wärme zu liefern. Der gebildete Koks wird in dem Schachte B durch den tretenden atmosphärischen Sauerstoff vergast, das gebildete Mischgas entweicht durch die Oeffnung G.

Bei der Gasfeuerung von Boetius liegen, wie Längsschnitt und Querschnitt (Fig. 29 und 30) zeigen, unter dem Herde zwei Generatoren A. Dieselben werden durch geneigte Ebenen C, schräg liegende Roste D und nach oben sich verengende Seitenwände N gebildet. Die bei B eingefüllten Kohlen entgasen, der Koks verbleibt auf dem Rost D, so dass die Gase bereits mit hoher Temperatur in den Flamme kanal K eintreten. Die durch die Seitenkanäle F zugeleitete atmosphärische

Abgesehen von Leuchtgasfabriken verwendet man in der Regel für Gasfeuerungen nicht Koks, sondern Kohlen. In diesen werden die Kohlen entgast, dann durch den geführten Luftsauerstoff vergast, so dass man ein Gemisch von Leuchtgas mit Koks-Generatorgas erhält. Beim Generator von Lürmann werden diese beiden Vorgänge möglichst getrennt gehalten. Kohlen werden ununterbrochen durch Maschinenkraft in die Retorte A (Fig. 28) eingefüllt und in derselben vorgeschichtet. Durch die Kanäle D entweichen die von der Feuerung abziehenden noch heißen Verbrennungsgase, um die zur theilweisen Entgasung der Kohlen erforderliche

trifft sich an den Seitenwänden *N* des Generators und in den horizontalen Kanälen tritt aus einer Anzahl seitlicher Oeffnungen in den Gasstrom ein, die Flamme um-

Fig. 29.

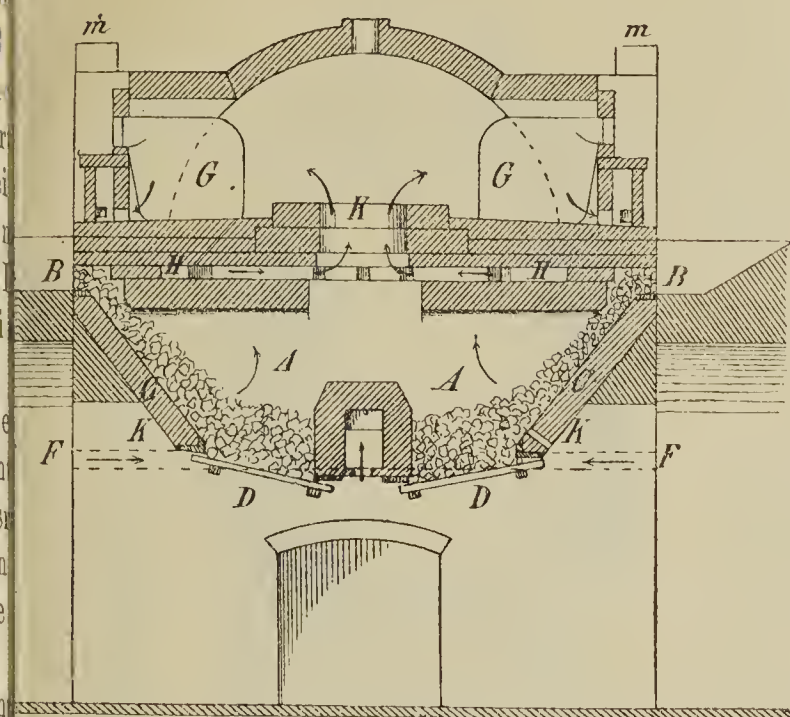
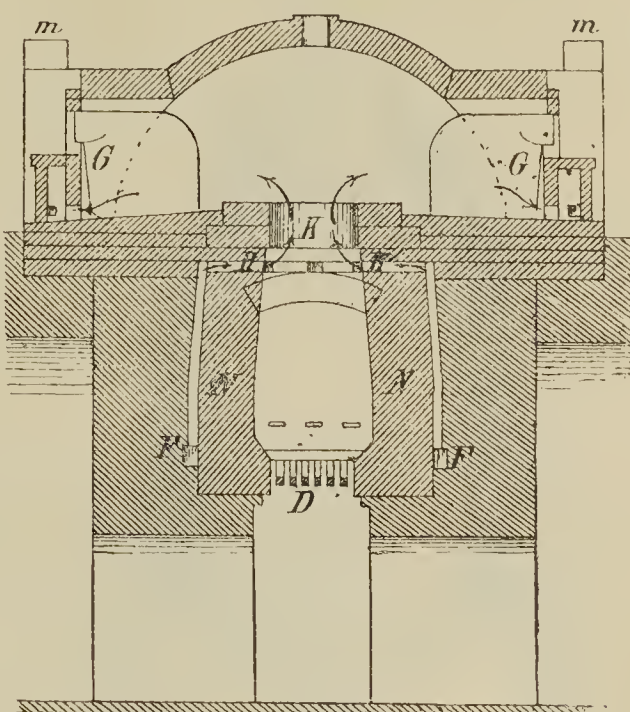


Fig. 30.



die Häfen *G*, während die Rauchgase durch kleine Kamine *m* entweichen (vgl. J. 1883, S. 39). — Eine grosse Verbreitung hatte der Generator von F. Siemens. Die durch Schacht (Fig. 31) eingeführten Kohlen rutschen allmählich auf dem Roste *p* herunter, die gebildete Asche wird unten entfernt, das Brenngas entweicht durch Rohr *V* oder seitlich.

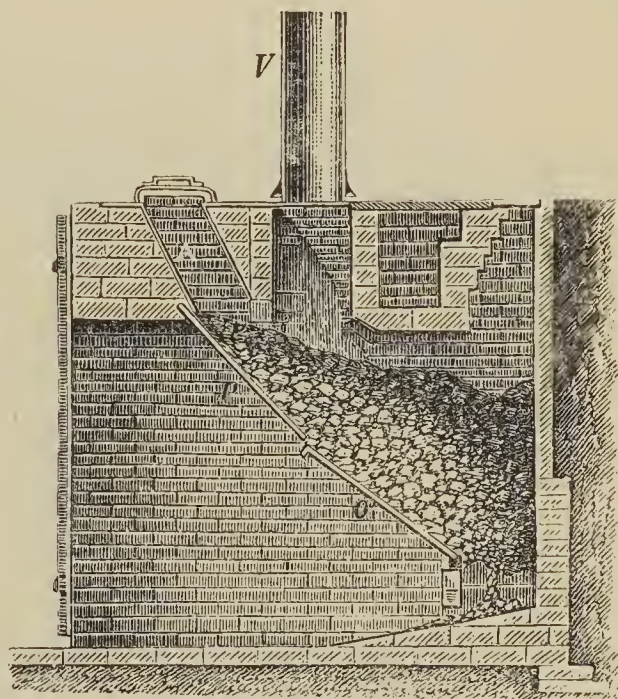
Ein Gaserzeuger für Holz oder Kohle, von welchem Fig. 32 und 33 (S. 40) Schnitte zeigen, bewährt sich nach E. G. Odelstjerna (J. 1895).

Blezinger empfiehlt länglich viereckige Leuchtgeneratoren mit Doppelrost (Fig. 34 und 35, S. 40); die Generatorgase entweichen nach oben, so dass die eingefüllten Kohlen langsam abgeräumt werden (J. 1892, 97).

Je nach Art der verwendeten Kohle und den Betriebsverhältnissen ist die Zusammensetzung des Generatorgases verschieden. Ein Theil des Leuchtgases wird dabei zersetzt, indem Kohlen, bevor sie entgast sind, bereits von dem durchgeführten Sauerstoffe getroffen und so das Gas theilweise verbrannt wird. Dadurch werden die schweren Kohlenwasserstoffe, namentlich aber wird der Wasserstoff oxydirt. Der gebildete Wasserdampf wird dann durch den glühenden Koks wieder mehr oder weniger vollständig zerlegt. Wird ferner der Generator „heiss“ geführt, was meist der Fall ist, wenn kein Wasserdampf unten eingeleitet wird, so treten auch die (S. 33) erwähnten Umsetzungen ein, wodurch der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen meist gering wird (etwa 0,2 Proc.).

Damit ist aber die Anzahl der möglichen Umsetzungen noch nicht beendigt. So wird Wasserdampf von Kohlenstoff in der besprochenen Weise zerlegt. Nach Naumann und

Fig. 31.



Pistor wird Holzkohle von trockenem Kohlendioxyd erst bei 530 bis 560° theilweise in Kohlenoxyd übergeführt. Trockenes Kohlendioxyd wird durch Wasserstoff selbst beim Erhitzen auf 900° nicht zu Kohlenoxyd reducirt. (Vgl. J. 1888, 123.) Die Einwirkung von Kohlenoxyd

Fig. 32.

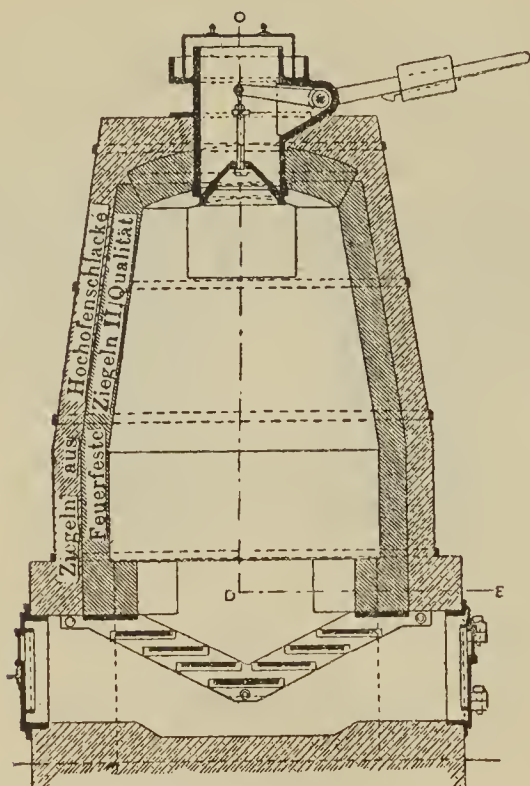


Fig. 33.

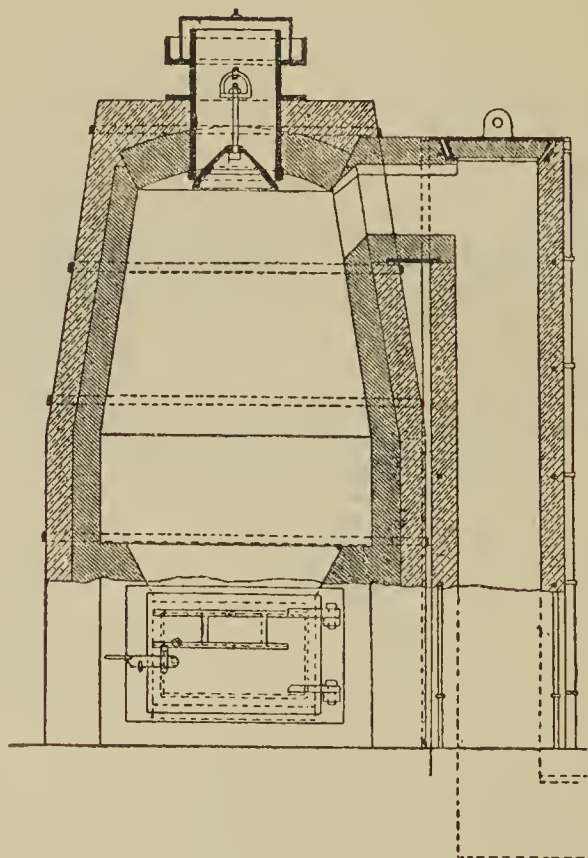


Fig. 34.

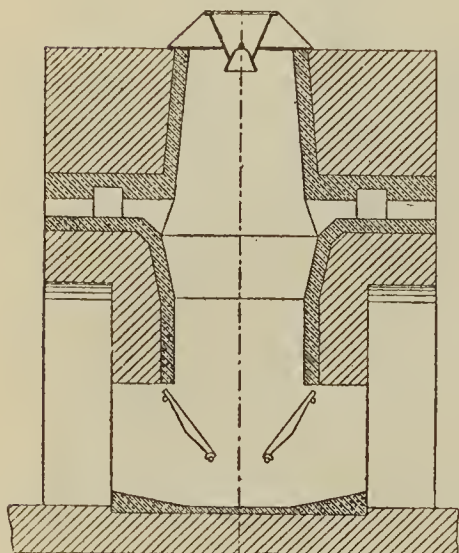
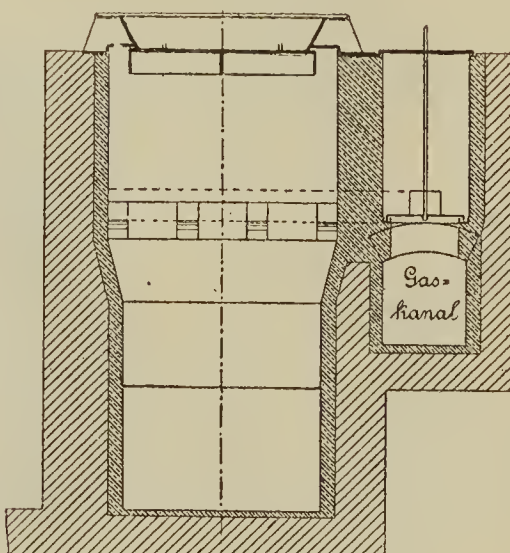


Fig. 35.



Wasser beginnt bei etwa 100° unter Bildung von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Werden diese gegen Gemische von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit ausreichenden Mengen Sauerstoff erhitzt, so verbrennt nach den Versuchen von R. Bunsen wesentlich mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd, so dass die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoffe grösser ist als zum Kohlenoxyd. Die Gänge im Generator sind von sehr verwickelter Natur, von denen erst zum Theil bekannt, so dass man sich vorläufig damit begnügen muss, die Endprodukte festzustellen.

Die Gase aus dem Sammelkanale von 8 Siemens'schen Generatoren in Essen haben nach Versuchen des Verf. z. B. folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	V	Mittel
Kohlensäure	6,99	5,50	5,89	3,96	4,04	5,3
Kohlenoxyd	22,84	26,01	22,61	24,02	23,01	23,7
Methan	2,99	2,46	1,39	1,63	0,92	1,9
Wasserstoff	10,30	8,02	5,50	4,83	3,92	6,5
Stickstoff	56,88	58,01	64,61	65,56	68,11	62,6

1 k Kohle gab 4,52 cbm Generatorgas; 1 cbm desselben hatte einen Brennwerth von 1058 w, somit die 4,52 cbm 4760 w, während die verwendete Kohle einen Brennwerth von 1058 w (Wasserdampf von 20°) hatte. Das Gas, auf Lufttemperatur abgekühlt, enthielt daher 60 Proc. des Brennwerthes der Kohle, die übrige Wärme war zur Erhitzung des Gases verwendet. Thatsächlich ergab die Temperaturbestimmung (mit Platincylinde, S. 5) der aus den Gen

in die Hauptgasleitung tretenden Gase 690° , am Ende der Leitung unmittelbar vor den Weissöfen aber (mit Quecksilberthermometer) nur 101° .

Man gibt also hier nicht nur die bedeutenden Wärmemengen verloren, welche die liegenden Generatoren durch Leitung und Strahlung abgeben, sondern auch noch 850 w für je 1 k Kohle, welche die lange Leitung abgibt, während nur fast 140 w der Eigenwärme des Gases der Feuerung zugeführt werden; zusammen also 4900 w. Der freiwillige Verlust wird da durch die Vereinfachung und Gleichmässigkeit Betriebes ausgeglichen, wo die Kohlen nicht theuer sind.

Pulverförmige Brennstoffe lässt Perret in derselben Weise, wie bei bekannten Kiesöfen, über Platten der Zugrichtung entgegenführen. Hier sind die Platten jedoch mit gegen einander versetzten Löchern a (Fig. 36) versehen, so dass der pulverförmige Brennstoff kegelförmige Haufen bildet, durch welche die Luft hinzieht.

Der Gaserzeuger von Dinz für pulverförmige Brennstoffe (Fig. 37) ist beachtenswerth. Aehnlich ist der von Dubbs, während Blezinger einen drehbaren Gaserzeuger vorgeschlagen hat (J. 1892, 97).

Die Vergasung des Kohlenstoffes durch Kohlensäure $\text{CO}_2 = 2\text{CO} = -388 \text{ hw}$ kommt als Nebenreaction in Frage, um die im Generator gebildete Kohlensäure wieder in Kohlenoxyd überzuführen.

Fr. Siemens will die Kohlensäure der Verbrennungsgase in dieser Richtung verwerten. Wenn also bei der bisherigen Siemens-Feuerung die Verbrennungsgase in zwei Wärmespeicher abgeführt werden, während in den beiden anderen durch die in der Steinfüllung aufgespeicherte Wärme Generatorgas und Luft vorgewärmt werden, entweicht bei der neuen Einrichtung etwa die Hälfte der Verbrennungsgase in den Wärmespeicher für Luft, die andere Hälfte wird in den Generator geblasen.

Eine derartige Anlage ist in den Pather Iron and Steel Comp. Werken in Wishaw in kurzer Zeit im Betriebe. Die aus dem mit Füllvorrichtung F (Fig. 38 bis 41, S. 42) versehenen Generatoren B entwickelten Gase entweichen bei C , gehen durch die offene Oeffnung D' in den Raum G_1 , treffen bei hg' mit der im Wärmespeicher A' erwärmten, durch Kanal K' und Oeffnung H' zutretenden Luft zusammen, die Flamme durchzieht die Schmelzöfen E , die Verbrennungsgase entweichen bei hg theils bei H durch Kanal K in den Wärmespeicher A , theils werden sie vom Raume G aus durch das Strahlgebläse L unter den Rost N des Generators geblasen, dessen Aschenfallthür Q geschlossen ist. Nach einiger Zeit wird bei J und D umgesteuert und die Gase nehmen den umgekehrten Weg.

Die über eine derartige Anlage von Head und Pouff gemachten Angaben sind unzuverlässig (J. 1890, 190; 1893, 113). Zuverlässige Angaben über andere derartige Anlagen liegen nicht vor, so dass die in Prospecten u. dgl. gemachte Behauptung, durch die Regeneration von Kohlenoxyd würden gewaltige Mengen Brennstoff gespart, unbegründet ist.

Die zur Vergasung von 12 k Kohlenstoff durch Kohlensäure erforderlichen 388 hw werden durch Eigenwärme der Verbrennungsgase zugeführt werden. Bei Verwendung der Verbrennungsgase, welche aus 20 Proc. Kohlensäure und 80 Proc. Stickstoff bestehen, würden für 12 k Kohlenstoff 111,5 cbm Verbrennungsgase (22,3 cbm Kohlen-

Fig. 36.

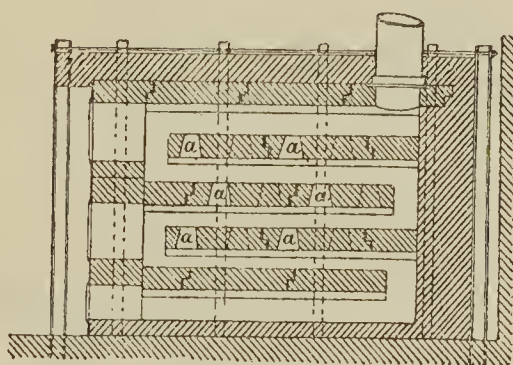
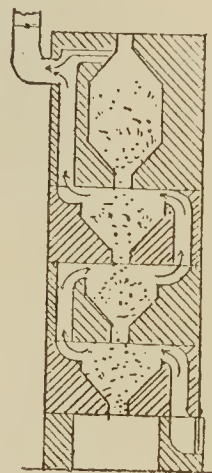


Fig. 37.



säure und 89,2 cbm Stickstoff) erforderlich sein, und 133,8 cbm Generatorgase (44,6 Kohlenoxyd und 89,2 cbm Stickstoff) entstehen, bestehend aus

Kohlenoxyd	33,3 Proc.
Stickstoff	66,7 „

1 cbm dieses Gases hätte einen Brennwerth von 1018 w, ist also nicht besser, als mit Wasserdampf erzeugtes Generatorgas. Wird die spezifische Wärme obiger

Fig. 38.

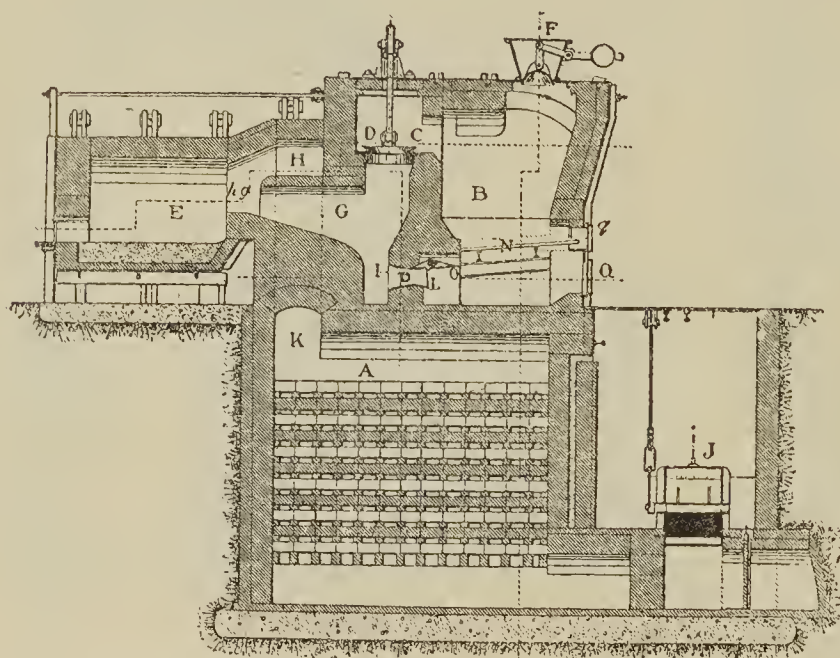


Fig. 39.

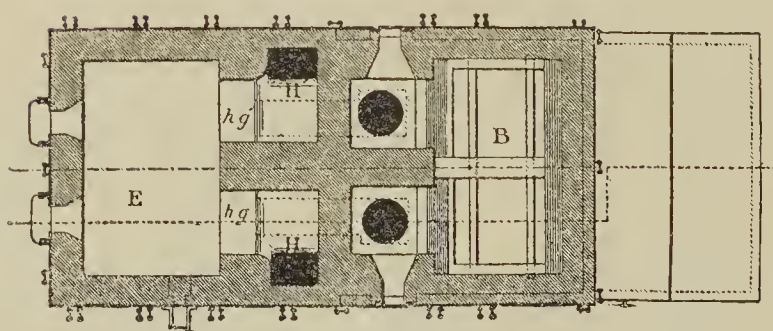
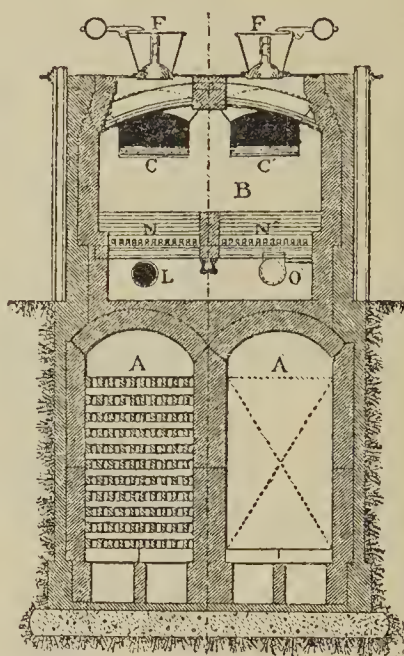


Fig. 40.

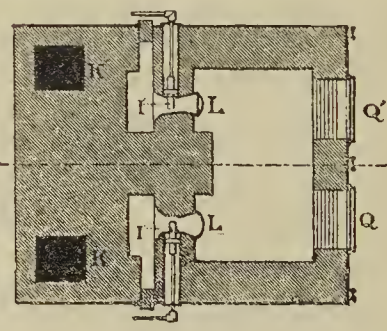


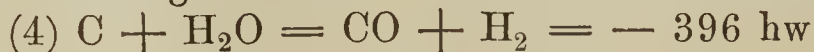
Fig. 41.

brennungsgase auch zu 0,36 angenommen, so müssten doch zur Durchführung Reaction noch

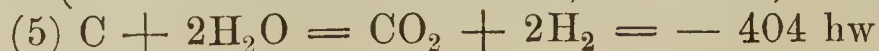
$$38\,800 : (111,5 \cdot 0,36) = 970$$

die Gase 970° heisser eintreten, als die Reaction erfordert. Die Reaction erfordert aber 800 bis 1000°, die Gase müssten also mit über Platinschmelzhitze in den Generator eingeführt werden, was doch ausgeschlossen ist. Ohne gleichzeitige Zufuhr von freiem Sauerstoff ist daher diese Reaction unmöglich. Ob das Verfahren überhaupt vortheilhaft ist, muss erst noch bewiesen werden. Die überschüssige Wärme der abziehenden Gase wird auf andere Weise wohl besser ausgenützt werden können.

Bei der Vergasung des Kohlenstoffes durch Wasserdampf sind fast genau dieselben Wärmemengen erforderlich, ob $\text{CO} + \text{H}_2$ oder $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ erzeugt wird. Selbstverständlich haben die betreffenden Gasgemische auch fast denselben Brennwerth, bezogen auf flüssiges Wasser. Das Gas nach Gleichung



hat einen Brennwerth (für 12 k Kohlenstoff = 44,6 cbm Gas) von 1372 hw, das



solchen von 1380 hw. Das erste Gas besteht aus 50 Proc. Kohlenoxyd und 50 Proc. Wasserstoff, das zweite aus 33,3 Proc. Kohlensäure und 66,7 Proc. Wasserstoff. Bei der Verbrennung erhält man aber

$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,
von letzterem Gase doppelt so viel Wasser, welches dampfförmig mit den Verbrennungsgasen entweicht und daher erhebliche Wärmeverluste bedingt.

Nach Gleichung 4. (S. 37) erfordert die Zersetzung von 18 k Wasserdampf von 38 hw. Dieser Umstand kommt bei jedem Generator in Frage, da die eingeatmete atmosphärische Luft stets Wasserdampf enthält. Man hatte nun schon lange bemerkt, dass durch Einlassen von Wasser in den Aschenfall, namentlich bei Koks-Generatoren, Roste und Mauerwerk des Generators geschont werden, oft auch die Entfernung der Schlacke erleichtert wird. Infolge dessen wird unter den Koks-Generatoren sehr oft Wasser oder Wasserdampf geführt. Ist der Generator unmittelbar in den Retortenofen eingebaut, so ist mit dieser Wasserzuführung zweifellos ein Wärmeverlust verbunden, der um so grösser ist, mit je höherer Temperatur die Verbrennungsgase entweichen. Je 18 k Wasser, welche im Generator zersetzt werden, liefern ihm nach Gleichung 4. 396 hw, welche der entstehende Wasserstoff allerdings bei der Verbrennung wieder mehr entwickelt; das zurückgebildete Wasser entführt aber Wasserdampf von 1000° rund 200 hw, bei Anwendung von Wärmespeichern (Regeneratoren) mit 500° immer noch rund 150 hw. Ob dieser Verlust durch die erwähnten Vortheile ausgeglichen wird, hängt von örtlichen Verhältnissen ab; im allgemeinen ist es nicht der Fall sein. Wird dagegen der eingeführte Wasserdampf durch die im Ofen verloren gehende Wärme der abziehenden Verbrennungsgase erzeugt, so wird der Wärmeverlust um 110 bis 120 hw geringer; ganz würde er nur dann vermindert werden, wenn der kostenlos erzeugte Wasserdampf mit derselben Temperatur in den Generator eingeführt würde, mit welcher die Verbrennungsgase die Anlage verlassen. So hatten z. B. nach früheren Versuchen des Verf. die Gase aus einem Klönne'schen Generator ohne (I) und dann mit (II) Einführung von Wasserdampf im Mittel folgende Zusammensetzung:

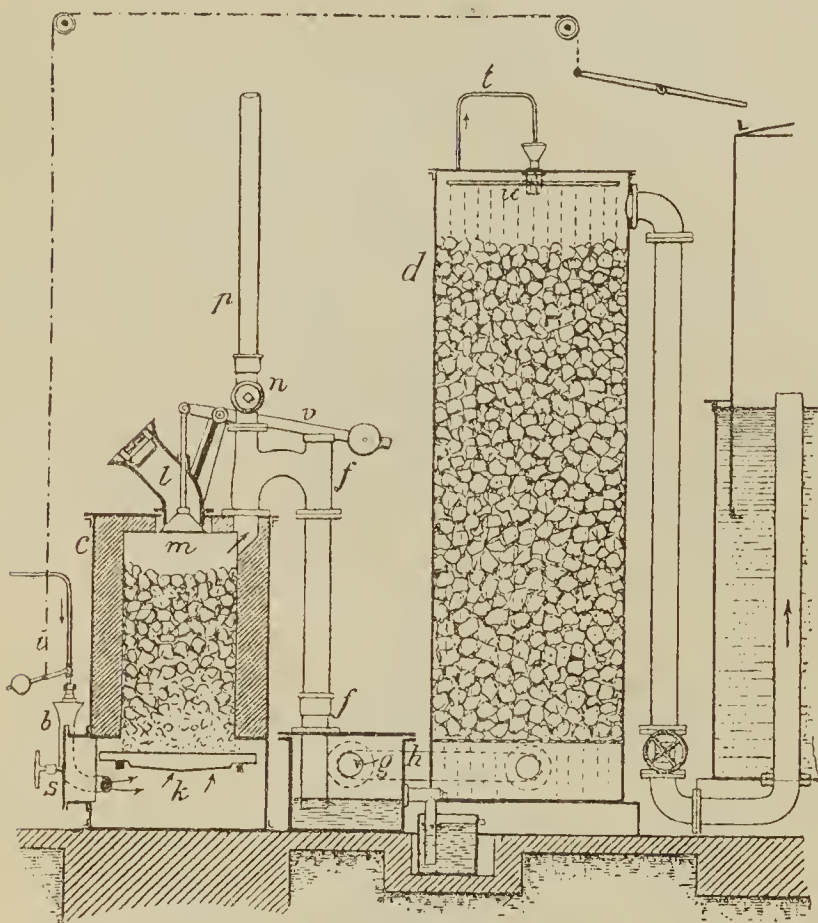
	I	II
Kohlensäure	2,0	6,9
Kohlenoxyd	29,4	26,0
Methan	Spur	0,4
Wasserstoff	1,9	14,0
Stickstoff	66,7	52,8

1 k Koks mit 92,7 Proc. Kohlenstoff gab im ersten Falle 5,47 cbm Gas mit einem Brennwert von 5205 w = 69 Proc., im zweiten 5,15 cbm mit 6150 w = 82 Proc. Die Wärme, welche letzteres Gas bei der Verbrennung mehr liefert, ist aber im Generator durch die Zersetzung des Wassers gebunden, so dass die Temperatur der Gase beim Eintritt in den unmittelbar mit dem Generator liegenden Retortenofen entsprechend weniger heiss ist. Da aber die Gase in den Schornstein gingen, so betrug der Wärmeverlust für je 1 k Koks durch den Wasserdampf etwa 150 w mehr als beim ersten Generator.

Unünstiger stellt sich die Einführung von Wasserdampf, wenn der Generator von der Verwendungsstelle entfernt liegt, so dass ein mehr oder weniger grosser Theil der Generatorwärme des erzeugten Gases an die Umgebung verloren geht. Wird das Gas vor der Verwendung auf Lufttemperatur abgekühlt, so erscheint dieser sein höherer Brennwerth zunächst als unmittelbarer Gewinn, welcher aber um so geringer wird, mit je höherer Temperatur die Verbrennungsgase entweichen und je geringer die Abkühlung des Generatorgases ist. Die Einführung von Wasserdampf in die Koks-Generatoren ist somit keineswegs allgemein zu empfehlen, da sie in den meisten Fällen mit Wärmeverlust verbunden ist; ob dieser durch die sonstigen Bequemlichkeiten ausgeglichen wird, hängt, wie gesagt, von örtlichen Verhältnissen ab.

Mischgas ¹⁾. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, derartige wasserstofffreie Generatorgase allgemeiner als Heiz- und Kraftgas zu verwenden. Neuer ist dieser Gedanke von Dowson praktisch verwirklicht. Der Apparat wird kaum noch so gebaut, wie die Patentschrift angibt (J. 1887, 189). Die von Deutzer Gasmotorenfabrik gebaute Abänderung desselben besteht aus einem kleinen Dampfkessel, einem Gaserzeuger *c* (Fig. 42) mit Vorlage, einem oder mehreren Scrubbern *d* und einem Gasbehälter. Der kleine Dampfkessel mit sehr geringem Wasserraum hat eine senkrechte Feuerbüchse, welche mit einem Deckel geschlossen ist. In der Feuerbüchse oberhalb des Feuers ein spiralförmig gebogenes schmiedeisernes Rohr festigt, welches der Dampf auf seinem Wege aus dem Kessel nach unten durch den Injector *b* durchströmt, um überhitzt zu werden. Der überhitzte Wasserdampf bläst durch das Sauggebläse *b* Luft in den unter dem Generator befindlichen Aschfall *k*. Letzterer ist durch die Reinigungsthür *s* während des Betriebes luftdicht verschlossen. Ueber dem Generator schliesst sich der mit feuerfesten Steinen ausgefüllte Schacht *m* des Generators an, welcher mit gleichem Brennstoff gefüllt ist. Der Trichter *l* ist während des Betriebes durch einen Kegel verschlossen, mittels Hebel und Gegengewicht *v* dicht gegen den Rand des Trichterrohres gedrückt wird. In den

Fig. 42.



dem Kegel befindlichen Raum *l* des Trichters wird der Brennstoff eingefüllt, welcher derselbe durch einen Deckel dicht verschlossen wird. Lässt man durch Anheben des Gegengewichtes *v* den Kegel nach abwärts sinken, so fällt der im Trichter befindliche Brennstoff in den Generatorschacht, der hierauf durch den Kegel verschlossen wird. Durch diese Art der Beschickung wird der Austritt des Gases aus dem Generator verhindert. — Der beim Anheizen des Apparates entwickelte Rauch sowie das bei Beginn des Anblasens erzeugte minderwerthige Gas werden durch Rohr *p* abgeführt. Letzteres wird durch den Hahn *n* abgesperrt, wenn das Gas in die Vorlage nach dem Scrubber und Gasbehälter gehen soll. Das im Generator erzeugte Gas tritt durch das Rohr *f* in die Vorlage *g*. Die Tauchung des ersten Rohres, das in der Vorlage befindliche Wasser verhindert das Zurücktreten von Gas aus dem Gasbehälter in den Generator, wenn in letzterem die Gaserzeugung unterbrochen wird. Aus der Vorlage *g* wird das Gas durch das Rohr *h* dem Scrubber *d* zugeführt.

1) Die zunehmende Bedeutung wasserstoffreicher Generatorgase als Kraftgas macht die kurze Bezeichnung derselben wünschenswerth, welche sie von dem, mit der ursprünglichen Temperatur verwendeten Koksgeneratorgas der Gasanstalten und dem Wassergas unterscheiden. Da man durch Mischen von Wassergas (S. 48) und dem beim sogen. Heissblasen erhaltenen Generatorgas ein Gemenge gleicher Zusammensetzung erhält, so ist die Bezeichnung Mischgas passend.

risches Gefäß aus Eisenblech, dessen Koksfüllung durch die Rohrleitung *u* fort- und mit Wasser berieselt, welches durch das Rohr *t* zugeführt wird. Das Wasser, es sich im unteren Theil des Scrubbers sammelt, gelangt durch ein besonderes in die Vorlage, aus welcher es durch einen Ueberlauf austritt. Der im Scrubber liche Koks wird, nachdem er zum Reinigen nicht mehr benutzt werden kann, zur ng des kleinen Dampfkessels oder anderweitig verbraucht. Ist der Gasbehälter as angefüllt, so wird der Dampfhahn *i*, welcher durch eine Kette mit der Gas- erglocke in Verbindung steht, selbstthätig geschlossen. Hierdurch wird der in schenfall *k* des Generators eintretende Gebläseluftstrom nahezu abgesperrt und aserzeugung so lange vermindert, bis durch ein Sinken der Gasbehälterglocke der fhahn *i* sich wieder öffnet.

An zwei verschiedenen Tagen zwei Apparaten einer Hannoverschen Fabrik vom Verf.¹⁾ amene Proben ergaben im Durchschnitt:

Kohlensäure	7,2 Proc.
Kohlenoxyd	26,8 „
Methan	0,6 „
Wasserstoff	18,4 „
Stickstoff	47,0 „

k des verwendeten Anthracits gibt rund 4,8 cbm Gas, 1 cbm Gas hat einen Brennwerth 45 w, die 4,8 cbm somit 6456 w. Die Gase verliessen den Generator mit 495°, entführten wenn das Dampf Luftgemisch 95° hatte, 6 hw. Bei rund 78 hw Brennwerth des Anthracits sich somit folgende Wärmeausnutzung:

Gas, Brennwerth	6456 w	82,8 Proc.
Gas, Eigenwärme	600 „	7,7 „
Verlust durch Leitung und Strahlung .	744 „	9,5 „

Die 9,5 Proc. Verlust durch Leitung und Strahlung lassen sich vermindern, wenn der antel des Generators mit Wärmeschutzmittel bekleidet und die Decke nicht, wie es jetzt ht, mit Wasser bedeckt wird. Ein Theil dieser Wärme wird dann zur weiteren Zer- von Wasserdampf bez. Kohlensäure verwendet werden, ein anderer Theil, besonders der das Wasser übergehende, aber zur Erhöhung der Eigenwärme des Gases dienen. Diese ärme des Gases könnte aber durch einfache Vorrichtungen zur Vorwärmung des Dampf- isches verwerthet werden.

Mischgaserzeuger von J. W. Taylor besteht aus einem cylindrischen t aus Eisenblech, ist mit Glocken-Aufgebevorrichtung *A* (Fig. 43, S. 46), feuerfester terung *M* und durch Thüren *D* geschlossenem Aschenfall versehen; in denselben urch ein Dampfstrahlgebläse *I* Wind eingeführt. Dieser tritt durch das Central- ein, welches als Drehzapfen für die ringförmige, von aussen mittels der Kurbel *E* ren Platte *G* dient. Die Verbrennungszone beginnt 0,10 m über dem Wind- skegel; sobald dieselbe steigt, was man durch die Schaulöcher *B* erkennt, wird der ganzen Brennmaterialmasse auf die richtige Höhe zurückgebracht, indem ohne den Wind abzustellen, die Platte *G* dreht. Der Apparat bewährt sich (94, 89).

Im Mischgasapparat von Matter & Cp. in Rouen besteht der Gas- er *A* (Fig. 44, S. 46) aus einem mit feuerfestem Material *K* ausgefütterten Blech- er; zwischen letzterem und den Steinen *K* befindet sich noch eine Isolirschicht *L* nd. Der von den Roststäben *C* getragene Brennstoff wird durch den Fülltrichter ingeführt. Ein zweiter schräg gestellter Rost aus wenigen grösseren Platten *D* ert das Hineinfallen der Kohle in den Aschenfall und zertheilt den der den Kohlenschicht zugeführten Luftstrom. Durch einen bei *W* angedeuteten tropft ein dünner Wasserstrahl in den Trog *E*, wo er sich erwärmt und in

Tropfen in den Aschenfall hinabträufelt. Mit Vorthail wird dazu das vom Kühlma des Gasmotors abfließende, schon vorgewärmte Wasser benutzt. Ein Theil des Was verdampft im Aschenkasten und gelangt in Dampfform in die glühende Brenns

Fig. 43.

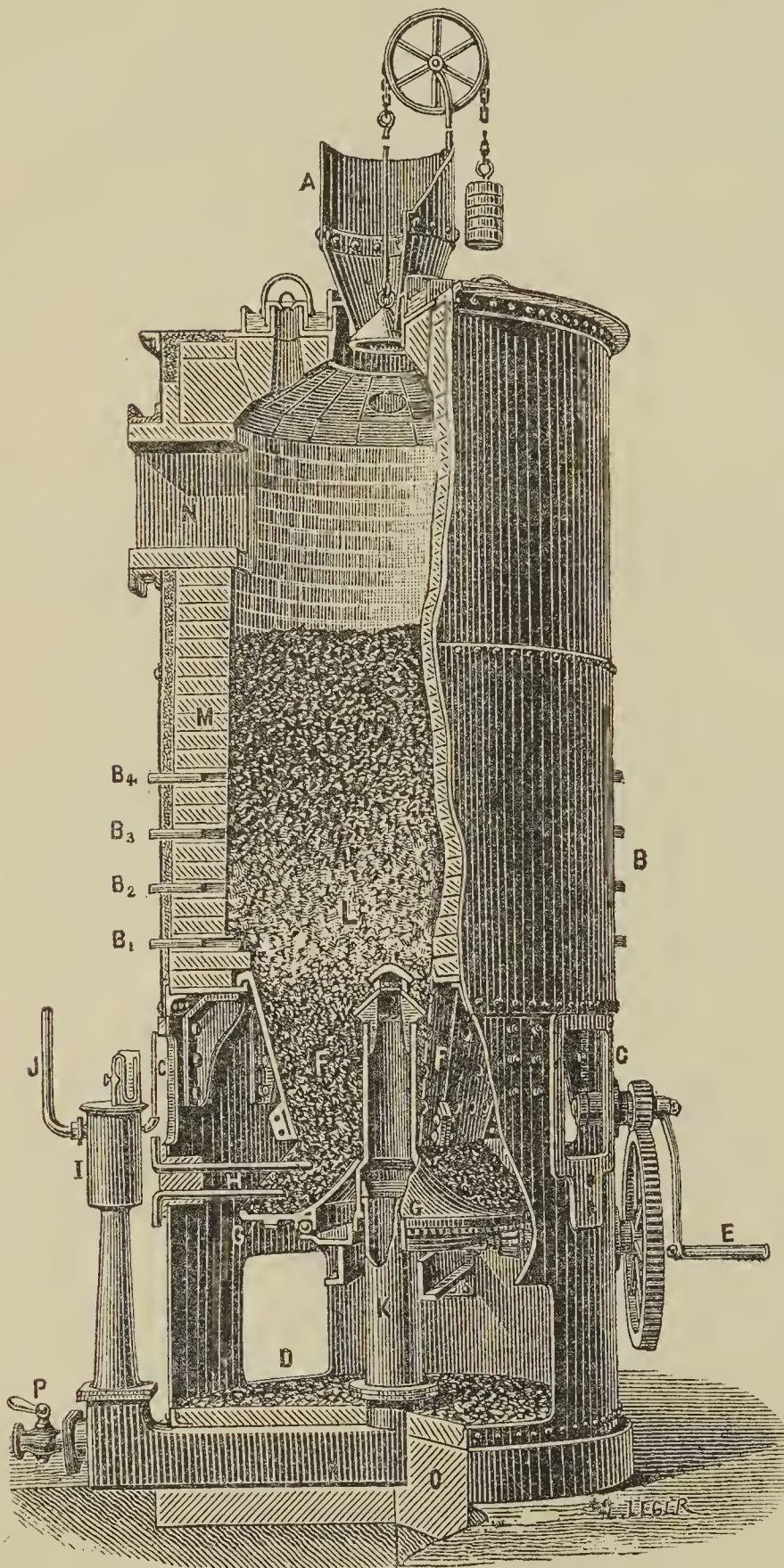
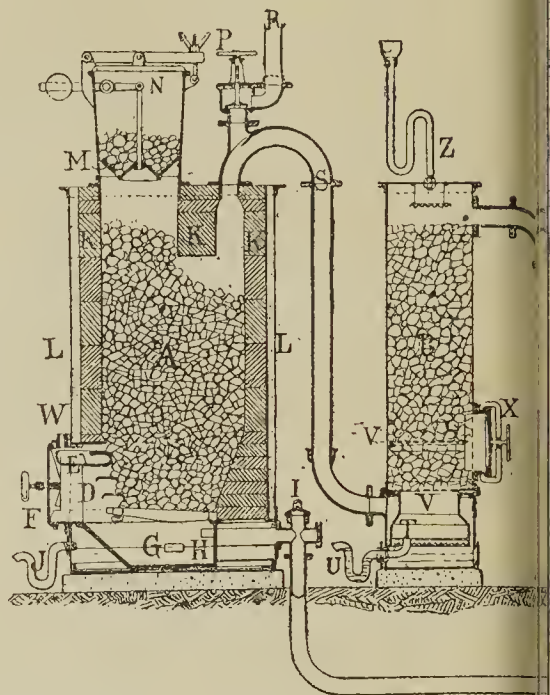


Fig. 44.



schicht, während der Ueberse des Wassers bei *J* abfließt, um si zu sein, dass immer hinreich Wasser vorhanden ist. Bei *H* ein von einem kleinen Gebläse geblasener Luftstrom unter den und führt den Wasserdampf. Das Gas tritt durch *S* in Scrubber *B* unter Ueberwindung geringen Widerstandes im Wa verschluss *T*, durch welchen Zurücktreten nach dem Gene verhindert wird. Beim Du streichen der auf den Rosten ruhenden Koksschicht bleiben Staubtheilchen zurück und das kühlt sich an dem durch den Sy *Z* in Regenform einströmen Wasser ab; das Kühlwasser fl bei *U* ab und das Gas gelangt dur in den Gasometer und zur Masch. Durch das Mannloch *X* kann

2 bis 3 Monate die Koksfüllung herausgenommen werden, welche dann im Gene verbrannt wird. Der Gasometer wird immer voll gehalten und gestattet jederzeit Beginn des Betriebes; dadurch kommt das Gebläse in Gang und bringt den Gene in kurzer Zeit auf die normale Betriebstemperatur. Gerade wie beim Mischgasapp ein selbstthätiges Abstellen des Injectors erfolgt, wenn die Gasometerglocke i höchsten Stand erreicht hat, so öffnet sich hier ein Ventil *J* auf der Luftleitung se

indem es mit der Gasometerglocke durch einen Drahtzug in Verbindung steht; oft entweicht dann ins Freie und die Gaserzeugung hört ganz oder theilweise auf. Stillung des Generators erfolgt alle 5 bis 6 Stunden; alle 24 Stunden wird durch *F* die Sche herausgenommen und das Feuer zwischen den Stäben *D* gestochert. Beim Anlaufen des Motors öffnet man das Luftventil *J* bis zu einem bestimmten Hub und schiebt den Schieber *P* etwas. Dadurch entsteht während des Stillstandes ein leichter Zug durch den Generator, so dass man im Nothfall 1 oder 2 Tage lang das Feuer mit geringem Aufwand brennend halten kann. Der Apparat wird empfohlen (S. 95, 90).

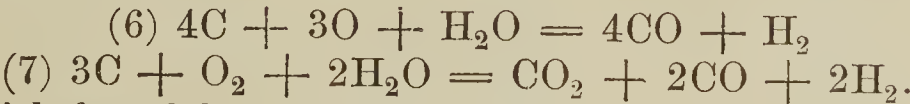
Beim Mischgasverfahren sollte die Reaction $C + O_2 = CO_2$ nicht vorkommen. Bei der Zersetzung von Wasserdampf mit Kohle ergibt sich nach S. 37:

	Wärmeentwicklung im Gaserzeuger	Brennwerth des Gases
(4) $C + H_2O = CO + H_2$	288 hw	1264 hw
(5) $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$	188 „	1164 „

Man kann in Gaserzeugern von der Reaction

(4) $C + = CO$	294 „	682 „
--------------------------	-------	-------

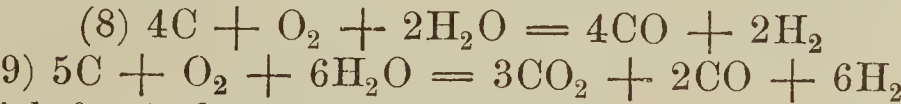
1000 hw nutzbar gemacht werden, so erfordert Reaction 4 dreimal Reaction 2, Reaction 5 nur zweimal, somit



Man erhält also für 48 bzw. 36 k Kohlenstoff:

	Menge in cbm		Proc. Zusammensetzung	
	(6)	(7)	(6)	(7)
CO ₂	—	22,3	—	11,4
CO	89,2	44,6	37,6	22,8
H	22,3	44,6	9,4	22,8
N	125,8	83,9	53,0	43,0
	237,3	195,4	100,0	100,0

Man könnte im Gaserzeuger fast sämmtliche Wärme (durch Vorwärmung von Luft und Wasserdampf) nutzbar gemacht werden, so könnte für zweimal Reaction 2, zweimal Reaction 4 und einmal Reaction 5 erreicht werden:



Man erhält also für 48 bzw. 60 k Kohlenstoff:

	Menge in cbm		Proc. Zusammensetzung	
	(8)	(9)	(8)	(9)
CO ₂	—	66,9	—	20,3
CO	89,2	44,6	41,1	13,6
H	44,6	133,8	20,4	40,7
N	83,5	83,5	38,5	25,4
	217,3	328,8	100,0	100,0

Man erhält also Gase von hohem Brennwerth; es ist daher eine möglichst gute Vorwärmung des verwendeten Dampf-Luftgemisches anzustreben. Da überschüssig zugeführter Wasserdampf die Temperatur heruntersetzt, so soll dieser möglichst vermieden werden. Bei Reaction (8) kommen auf 44,6 cbm Sauerstoff oder 128 cbm Luft 36 k Wasser-

Für kleinere Anlagen ist die Reinigung eines Gases von theerigen Stoffen sehr wichtig, dass diese meist Anthracit oder Koks vorziehen. Für grössere Anlagen würde die Abcheidung des Theeres verhältnissmässig einfacher sein, so dass diese in vielen

Fällen Steinkohlen, selbst Gaskohlen verwenden könnten. Das Gas würde wesentlich mehr Methan und auch etwa 0,5 Proc. schwere Kohlenwasserstoffe halten, somit werthvoller sein. Auch andere Rohstoffe, wie Braunkohle und könnten dann ins Auge gefasst werden, umsomehr da Braunkohlenkoks viel leichter Wasserdampf und Kohlensäure reducirt als Anthracit. Da diese Stoffe bei der Vergasung Kohlensäure, Wasserdampf und Theer geben, so wäre es für den Grossbetrieb unter Umständen vortheilhaft, mit der durch das gebildete Gas auf etwa 400° C. erwärmten Luft nach jeder Beschickung von oben nach unten zu blasen oder Generatoren zu verbinden, um reiche Gase zu erzielen. Die wichtigste Verwendung für Mischgas ist die für Gaskraftmaschinen.

Auf das Verfahren von Mond, das Ammoniak des Mischgases zu gewinnen sei verwiesen (J. 1889, 106; 1890, 496).

Wassergas. Dass Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet Wasserstoff, neben Kohlensäure und Kohlenoxyd bildet, ist schon lange bekannt. Dementsprechend wurde wiederholt versucht, Holzkohlen, Koks oder Anthracit in liegenden oder stehenden Retorten zu erhitzen und dann Wasserdampf einzuleiten. Es wurde dann angestrebt, dass neben Wasserstoff wesentlich Kohlensäure entstand, welche man durch Kalkmilch oder Natronlauge entfernte. Das Gas wurde z. B. in Narbonne zur Leuchtgasbeleuchtung verwendet. Das Verfahren ist überall als unvortheilhaft aufgegeben.

Um das Wassergasverfahren lebensfähig zu machen, mussten die von oben erhitzten Retorten durch Schachtöfen ersetzt werden, in welche man abwechselnd Luft und Wasserdampf einblies. Dahin gehören die Vorrichtungen von Lowe¹⁾, Strong, Dwight u. A. Für deutsche Verhältnisse brauchbar wurde das Verfahren aber erst durch die auf den Werken von Schulz, Knaudt & Co. in Essen gemachten Fortschritte (J. 1887, 172).

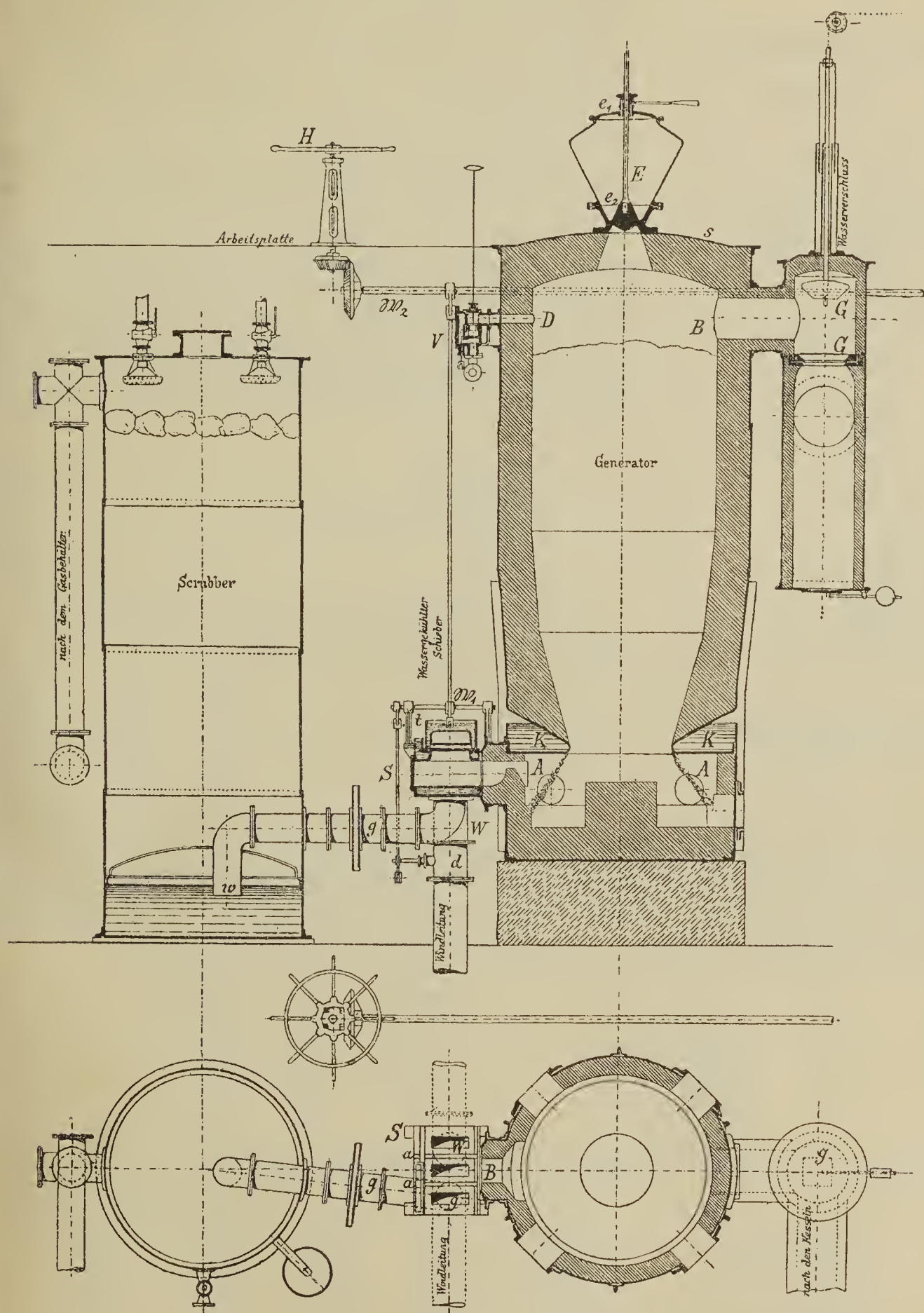
Bei der in Essen und in Witkowitz angewendeten Vorrichtung tritt der Wasserdampf durch ein Schieberventil *V* (Fig. 45 bis 47) regelbare Dampf bei *D* in den mit Koks gefüllten Generator; das gebildete Wassergas wird unten abgeleitet. Der wassergekühlte Schieber *S* sperrt den Windkanal ab, sobald der Gaskanal offen ist, und umgekehrt. Ebenso wird die in der Windleitung unterhalb der Windeinströmung *W* eingesetzte Drosselklappe *d* geschlossen, sobald der Schieber den Gaskanal öffnet. Somit ist der Wind doppelt abgesperrt, um Explosionen zu verhüten. Werden die Schieberflächen undicht, so pufft die geringe Menge Knallgas bei den Oeffnungen *a* heraus. In Witkowitz ist nach Langer während des Warmblasens der Obertheil des wassergekühlten Schiebers so gestellt, dass der Windkanal mit dem Generator verbunden ist, die Drosselklappe *d* ist offen, ebenso das Generatorgasventil *G*; geschlossen sind der Gasausströmkanal *g* zum Scrubber und das Schieberventil *V*. Während des Gasblasens sind geschlossen *G* und *d*; der Obertheil des wassergekühlten Schiebers schliesst den Windkanal und stellt die Verbindung vom Generator zum Scrubber her; *V* ist geöffnet. Die Verbindung zwischen Gasometer und Generator ist sodann nur durch den Wasserverschluss *w* im Scrubber, welcher 100 mm beträgt, gestört. Auf den Schieber sind zwei Ständer *t* aufgeschraubt, in welchen eine Welle \mathfrak{W}_1 gelagert ist. Diese Welle steht mit der Steuerwelle \mathfrak{W}_2 in Verbindung. Die auf \mathfrak{W}_1 befindlichen Pleuelen bewegen den Obertheil von *S*, besorgen das Oeffnen und Schliessen von *d* und das Schliessen von *V*. Ein auf \mathfrak{W}_2 aufgekeilter Hebel besorgt das Oeffnen und Schliessen des Generatorgasventiles, \mathfrak{W}_2 wird durch das Handrad *H* gedreht. Die Anordnung

1) D. R. P. Nr. 3515; das Verfahren wird in zahlreichen Städten Nordamerikas theilweise angewendet. (Vgl. Leuchtgas.)

getroffen, dass durch die Drehung von H nach einer Seite der Obertheil von S den Windkanal schliesst, den Gaskanal öffnet. Gleichzeitig wird d und G geschlossen, der Schieber von V geöffnet. Durch Drehung nach der anderen Seite wird der Obertheil

Fig. 45.

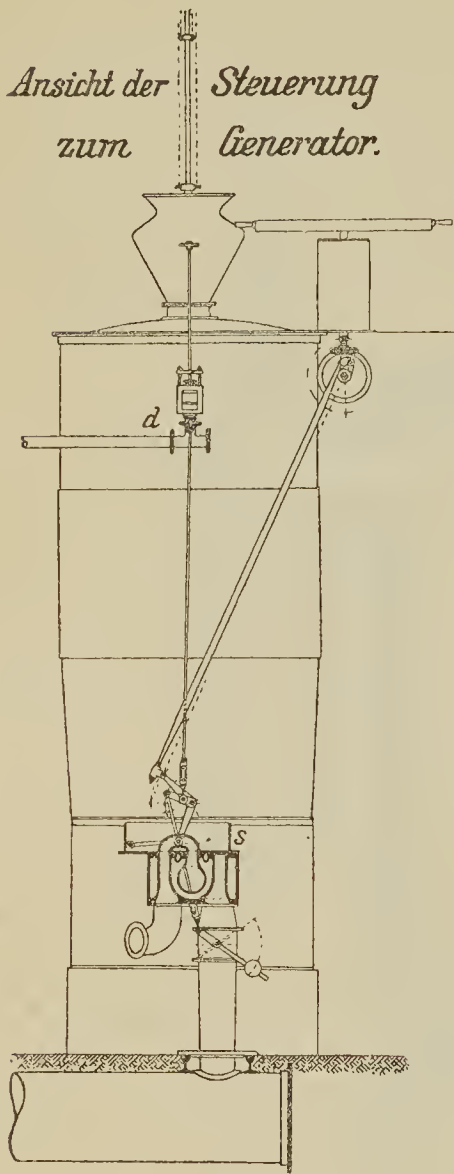
Fig. 46.



S den Gaskanal schliessen, den Windkanal öffnen, gleichzeitig wird d und G geöffnet und der Schieber von V geschlossen. Der Arbeiter hat somit nur das Rad H drehend zu drehen, um den Apparat entweder auf „Gasmachen“ oder „Warmen“ zu stellen. Durch Unvorsichtigkeit des Arbeiters kann somit kein Unglück

geschehen. Der Fülltrichter *E* ist so eingerichtet, dass, wenn *e*₁ geöffnet ist, *e*₂ zu-
wird *e*₁ geschlossen, so kann *e*₂ geöffnet werden. Es tritt also bei jedesmaligem

Fig. 47.



leeren des Fülltrichters nur so viel Generatorgas
Freie, als die Füllbirne fasst. In Witkowitz sind
Generatoren von je 10 cbm im Betriebe. Es wird
wechselnd 5 Minuten lang Dampf eingeblasen
gemacht) und 10 Minuten lang warm geblasen,
Luft eingetrieben. Das beim Warmblasen erha-
Generatorgas (Siemensgas) wird unter vier Da-
kesseln verbrannt, das Wassergas namentlich zur Bel-
tung und für Gaskraftmaschinen verwendet (J. 188

Die aus einem solchen Generator nebst Scrubbe-
stehende Anlage in Essen hat Verf. wiederholt beob-
Es wird hier jedesmal 4 Minuten lang Wassergas gemacht
11 Minuten Generatorgas. Am 21. Juli 1887 wurden
9 Uhr 10 Minuten bis 12 Uhr, dann von 2 Uhr 21 Mi-
bis 6 Uhr 11 Minuten zusammen 3690 cbm Wassergas¹⁾
gestellt und dazu 3256 k Koks gebraucht. Letztere
stand aus :

Kohlenstoff	84,8
Wasserstoff	0,5
Stickstoff, Sauerstoff	2,1
Asche	10,6
Wasser	2,0

Die Generatorgase hatten im Mittel von je 22
lysen folgende Zusammensetzung :

	Nach 1	6	10 Min
Kohlensäure	7,04	4,03	1,60
Kohlenoxyd	23,68	28,44	32,21
Methan	0,44	0,39	0,18
Wasserstoff	2,95	2,20	2,11
Stickstoff	65,89	64,94	63,90

Am Generator selbst ausgeführte Kohlensäurebestimmungen ergaben 1,5 bis 7,2 Proc.
Gase würden weniger Kohlensäure enthalten, wenn nicht so stark geblasen würde. 1 cbm
Gase hat somit im Mittel einen Brennwerth von 950 w und enthält 0,718 k Kohlenstoff.
Temperatur der Gase stieg bis 505°. — Nach 1, 2,5 und 4 Minuten „Gasmachen“ hatte
Wassergas im Mittel von drei Versuchsreihen folgende Zusammensetzung :

	Nach 1	2,5	4 Min.
Kohlensäure	1,8	3,0	5,6
Kohlenoxyd	45,2	44,6	40,9
Methan	1,1	0,4	0,2
Wasserstoff	44,8	48,9	51,4
Stickstoff	7,1	3,1	1,9

Gasproben aus dem Gasometer (I, II) und Reiniger (III) enthielten :

	I	II	III	Mittel	Brennwerth
Kohlensäure	2,71	3,88	3,41	3,3	0 w
Kohlenoxyd	43,95	44,05	43,01	44,0	1345
Methan	0,31	0,41	0,36	0,4	35
Wasserstoff	48,97	47,80	48,92	48,6	1274
Stickstoff	4,06	3,86	4,30	3,7	0
					2654

1) Diese Messungen wurden unmittelbar am Gasometer ausgeführt, sind daher
ganz genau.

1 k Koks lieferte 1,13 cbm Wassergas, entsprechend 2970 w. Dieselben enthielten $\times 0,477 \times 0,5395 = 0,291$ k Kohlenstoff. Die übrigen 0,557 k Kohlenstoff lieferten cbm Generatorgas. Von den 7000 w des Koks finden sich somit im

Wassergas	2970 w = 42 Proc. ¹⁾
Generatorgas	2970 „ = 42 „

An Kühlwasser wurden stündlich gebraucht für

	Liter	Temperatur
Ringdüse 4500	70,5°
Schieber 420	82
Scrubber 2700	71

Das Kühlwasser nimmt somit stündlich rund 3800 hw auf, oder für je 1 k vergasten Koks 8 hw. Da diese Wärme theilweise dem glühenden Koks entzogen wird, so ist es unter andern vortheilhaft, den Kühlring fortzulassen, so dass die Schlacke flüssig entfernt wird; rings leidet dann die Ausmauerung des Schachtes, was jetzt fast gar nicht der Fall ist. Hier ist beachtenswerth, dass jetzt gegen Ende des „Gasmachens“ überschüssiger Wasserdampf hindurchgeht, der jedenfalls einen Wärmeverlust bedingt. Es dürfte sich daher empfehlen, nach dem Abnehmen der Temperaturabnahme die Dampfzuführung zu verringern. — Wird das Generatorgas durch Staubsammler und dann auf grössere Entfernung geleitet, wie früher in Hörde, so geht die Eigenwärme des Gases allerdings verloren, während in Witkowitz und Essen ein Theil der Eigenwärme bis zu den Dampfkesseln geführt wird. Wo der Preis der Brennstoffe nicht noch ist, empfiehlt sich der Vereinfachung und Sicherheit des Betriebes wegen das erste Verfahren.

Vortheilhaft wird das Wassergas zur Beleuchtung mittels der Magnesiakämme von A. J. Ahlhelm (vgl. Beleuchtung) verwendet²⁾. 180 l Wassergas geben, wie sich Verf. selbst erprobte, mit einem neuen Kamm 22 bis 24 Kerzen, nach 60 Stunden noch etwa 16 Kerzen. Stundenkerzen erfordern somit 0,8 bis 1 cbm Gas; 1 Kamm kostet 15 Pfg. Da nun in 1 cbm Wassergas etwa 1 Pfg. kostet, so stellen sich 100 Kerzenstunden auf nur 1,5 bis 2, also viel geringer, als die sonst üblichen Preise. Neuere Versuche ergaben für Stundenkerzen 2,8 Pfg. (J. 1893, 123). Reines Wassergas eignet sich sehr vortheilhaft für die Beleuchtung mit Glühstrümpfen (s. Beleuchtung). Bei Mitverzinsung eines verzweigten Rohrs u. s. w. würde sich der Preis des Wassergases natürlich höher stellen, in sehr vielen Fällen aber erheblich billiger als Leuchtgas, ja billiger als Erdöl. — Das Wassergas wird auch zum Schweißen der Wellrohre verwendet, von Pintsch zum Schweißen und Löthen von Blech, Schmelzen von Bronze u. dgl. (J. 1893, 122), in Witkowitz zum Betrieb von Kraftmaschinen (J. 1890, 187), für welche aber Mischgas vorzuziehen ist.

Anlagekosten und Preis von 1 cbm Wassergas für Beleuchtung, Heizung u. s. w. ergeben bei 20 Stunden täglicher Betriebszeit nach Blas (J. 1890, 188):

Preis der Apparate.	Production für die Stunde cbm	1 000	500	150
Anlagekosten in Mark		100 600	53 200	26 900
Verzinsung und Verzinsung 9 Proc. für 1 cbm in Pfg.		0,15	0,16	0,265
Material 1 k für 1 cbm und 8 Mark für die Tonne		0,80	0,80	0,80
Verzinsung des Gases mit Lux-Masse Pfg.		0,03	0,03	0,03
Preis für Kühlung und und für die Dampfkessel Pfg.		0,08	0,08	0,08
Arbeitslohn Pfg.		0,12	0,20	0,40
Preis von 1 cbm für Heizzwecke u. s. w. Pfg.		1,18	1,27	1,575
Für Leuchtzwecke kommt hinzu: pro Kamm 10 Pfg. bei 80 Stunden Brenndauer = 0,125 Pfg. für die Brennstunde				
und 5 Brennstunden auf 1 cbm = 0,625 Pfg. für 1 cbm		0,625	0,625	0,625
Preis von 1 cbm für Beleuchtung u. s. w. Pfg.		1,805	1,875	2,20
Bei der Verwendung des Generatorgases, so ist das Wassergas nur mit 0,5 k Koks zu belasten, der Preis ist dann Pfg.		1,405	1,495	1,80

1) Die Wärme des zugeführten Wasserdampfes ist hier nicht berücksichtigt. Die 1,133 cbm Wassergas erfordern 0,45 cbm Wasserdampf, entspr. 290 w, so dass rund 550 w auf den Wärmeverlust des Generators und des Generatorgases entfallen.

2) Um Undichtigkeiten der Leitungen (vgl. J. 1890, 181) leichter erkennen zu können, geben 10 g Mercaptan um 20 000 cbm Wassergas starkkriechend zu machen. Auch Acrolein und Chloroacetone sind vorgeschlagen (J. 1889, 115). Sicherheitsvorschriften (J. 1893, 125).

Nach anderen Angaben (J. 1893, 121) stellen sich die Kosten des Wassergases bis 5,6 Pfg. für 1 cbm. (Vgl. J. 1898.)

In folgender Tabelle sind des besseren Vergleiches wegen die Ausbeute an Koksgeneratorgas und Wassergas auf denselben Koks berechnet:

	Leuchtgas	Generatorgas			Wassergas	
		aus Kohle	aus Koks		aus Koks	
			ohne Wasser	mit Wasser	Generator	Wassergas
Schwere Kohlenwasserstoffe	3,8	—	0	0	0	0
Methan	36,0	1,9	Spur	0,4	0,3	0,4
Wasserstoff	48,0	6,5	1,9	14,0	2,3	48,6
Kohlenoxyd	8,0	23,7	29,4	26,0	28,5	44,0
Kohlensäure	1,4	5,3	2,0	6,9	4,0	3,3
Stickstoff	2,8	62,6	66,7	52,8	64,9	3,7
Brennwerth von 1 cbm Gas	5340	1050	950	1190	950	2630
1 k Kohle gibt cbm Gas	0,3	4,52	5,0	4,77	3,13	1,13
Proc. Ausnutzung	20	60	68	80	42	42
					84	

Während somit 1 k beste Kohle höchstens 0,3 cbm Leuchtgas gibt, erhält man aus 1 k gewöhnlichem Koks 1,13 cbm Wassergas und 3,13 cbm Generatorgas, was zusammen 84 Proc. des Brennwerthes des verwendeten Koks enthalten. Würde man die Kohlen theilweise entgasen, dann sofort vergasen, das abgetriebene Leuchtgas aber mit dem Wassergas mischen, so erhielte man ein Gas, welches etwa die in der II. Spalte angegebene Zusammensetzung hätte, bei einem Brennwerthe von etwa 3200 für 1 cbm. — Neben diesem reicheren Gase hätte man Theer, Ammoniak und Wasser als Nebenproducte, wie beim gewöhnlichen Leuchtgasverfahren, dazu die entsprechende Menge Generatorgas, wie beim gewöhnlichen Wassergasverfahren. Liesse man diese Gase, nicht wie S. 49 angegeben, unmittelbar in Scrubber und Staubsammler gehen, sondern zunächst durch Röhrenvorwärmer (entspr. den Winderhitzern bei Hochdruck), so würde man beim Heissblasen stark erhitzte Luft verwenden können, damit in viel kürzerer Zeit die Temperatur der Generatorfüllung auf die erforderliche Höhe bringen. In Folge dessen würde man verhältnissmässig mehr Wassergas erhalten und die Wärmeausnutzung für dieses auf etwa 50 bis 60 Proc. für das Kohlenwasserstoffgas steigern können. Der erforderliche Wasserdampf könnte natürlich auch durch Abkühlung gewonnen werden oder er würde durch einen Theil des Generatorgases erzeugt.

Ueber den Vorschlag von Dellwik, mit geringerer Koksschicht zu arbeiten, ist daher beim Heissblasen Kohlensäure (statt Kohlenoxyd) zu bilden, um rascher und mehr Wassergas zu erzeugen, liegen noch keine zuverlässigen Angaben vor.

Feuerungsanlagen.

Verbrennung. Werden Holz, Torf, Braunkohlen oder Steinkohlen erhitzt, werden sie in der S. 31 besprochenen Weise entgast. Kann atmosphärischer Sauerstoff Zutreten und ist die Temperatur hoch genug, dass sich die Bestandtheile des Gases mit dem Sauerstoff verbinden können, ist also ihre Entzündungstemperatur mindestens erreicht, so entzündet sich das Gas und verbrennt mit leuchtender Flamme.

die Mischung von Gas und Luft nicht sofort, sondern erst allmählich stattfindet, Verbrennung daher auf einen grösseren Raum ausgedehnt wird. Die nach der Gasung zurückbleibende Holz- oder Torfkohle oder der Koks können sich, weil sie nicht mit der Luft mischen, daher nur an der Oberfläche mit dem Sauerstoff in Berührung kommen, sie verbrennen in Folge dessen nicht mit Flamme, sondern glühen.

Bleibt die Luft, nachdem der Sauerstoff völlig in Kohlensäure übergeführt ist, mit der Kohle in Berührung, so nimmt, bei genügender Temperatur, die Kohle noch ein Atom Kohlenstoff auf: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ und bildet Kohlenoxyd (S. 37). Die Geschwindigkeit dieser Umsetzung wächst mit der Temperatur, der Porosität des Brennstoffes (Holzkohle weit rascher als Koks) und mit der Dauer der Berührung (d. h. mit der Höhe der Brennstoffschicht, umgekehrt mit der Schichtstärke).

In unseren gewöhnlichen Feuerungen gehen diese Vorgänge meist nebeneinander ab. Um eine vollständige Verbrennung zu erzielen, ist somit eine genügende Menge Sauerstoff bzw. Luft und eine genügend hohe Temperatur erforderlich.

Rauch. Die Klagen über Rauchbelästigung sind so alt als die Verwendung der Kohle selbst. Der Stadtrath zu Zwickau hat bereits im J. 1348 den vor den Stadthoren wohnenden Schmieden die Verwendung der Steinkohle streng verboten. Anfangs des 14. Jahrh. wurde die englische Regierung bestürmt, die Steinkohle zu verbieten. Am Ende des 16. Jahrh. erliess die Königin Elisabeth ein strenges Verbot gegen die Luftverpestung durch Steinkohlenfeuerungen. Zu Anfang des 17. Jahrh. war die Belästigung der Londoner Bevölkerung durch Kohlenrauch trotzdem so arg, dass eine Regierungscommission die Zerstörung aller Steinkohlenfeuerungen anordnete und die fernere Verbrennung der Steinkohle verbot. Aber schon im J. 1673 waren neue Gesetze gegen das Rauchen der Schornsteine erforderlich; dann folgen nach und nach weitere Gesetze im J. 1773 und 1821. Im J. 1843 wurde bestimmt, dass jede Lokomotive ihren eigenen Rauch verzehren soll. Im J. 1853 erschien das Gesetz: „Smoke Nuisance Act“; im J. 1858 „Smoke Nuisances Amendment Act“, im J. 1863 „Alkali Act“, im J. 1866 „Nuisances Removal Act“ und 1875 „Public Health Act“. Aber weder diese zahlreichen Gesetze noch die Ausstellung „Smoke abatement Exhibition“ in London 1881/82 haben die erwünschte Abhülfe gebracht. Ein wesentlicher Grund für diesen Misserfolg liegt wohl in der unbestimmten Fassung gesetzlicher Bestimmungen. (J. 1889, 121.)

Wenn auch eine unmittelbare Schädigung der Gesundheit der Menschen durch Rauch jetzt nicht zweifellos feststeht, so ist doch nicht zu bestreiten, dass der Rauch mittelbar sehr gesundheitsschädlich wird, dass er das Sonnenlicht zurückhält, namentlich wenn er mit Wasserdünsten den so unangenehmen Nebel bildet, welcher bekanntlich oft tagelang die grossen Städte einhüllt. — Die Beschmutzung der Häuser und öffentlichen Denkmäler verursacht erhebliche Geldverluste. Sind die Häuser mit Oelfarbeanstrich versehen, so muss dieser falls viel öfter erneuert werden, sogen. Rohbau, namentlich Sandstein, ist nach dem Zerfall durch Rauch überhaupt nicht wieder in früherer Schönheit herzustellen. Will man in dieser Beziehung geringere Ansprüche stellen, so hätte beim Bau viel gespart werden können, was jetzt durch Rauch zerstört wird. Dass ferner durch Beschmutzen der Wäsche, Vorhänge, Kunstwerke u. dgl. jährlich bedeutende Geldwerthe verloren gehen, ist bekannt. — Aber auch der Besitzer der rauchenden Feuerung selbst wird durch dieselbe geschädigt, indem Rauch eine schlechte Verbrennung, somit eine unvollständige Wärmeentwicklung, in Folge der Verunreinigung der Heizflächen aber auch eine mangelhafte Wärmeübertragung, also einen grossen Verlust anzeigt. Berücksichtigt man aber, dass allein Deutschland täglich für 1 Mill. Mark (Grubenwerth, also an der Verbrauchsstelle über 2 Millionen Mark) Kohlen verbraucht, so beträgt der Rauch bedeutende Verluste am Nationalvermögen.

Rauchbildung. Findet die Entgasung der Brennstoffe (S. 34) bei Luftzutritt, wie in gewöhnlichen Feuerungen statt, so geht diese beim Holz wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit desselben langsam vor sich, die Hauptmenge der Theerdämpfe wird beim Durchziehen der bald an der Oberfläche des Holzes gebildeten glühenden Kohle noch weiter vorgewärmt, so dass sich dieselben gleichmässig mit der Luft vermischen, bez. verbrennen können. Mit Holz ist daher leicht eine vollständige, rauchlose Verbrennung zu ermöglichen.

Wird Steinkohle auf den vorhandenen glühenden Koks geworfen, so geht die Entgasung wegen der erheblich kleineren Stückform der Kohle und der besseren Wärmeleitung rasch vor sich. Nun ist aber der Feuerraum durch das Einbringen der Kohle schon etwas abgekühlt, die plötzliche Gasbildung nimmt Wärme in Anspruch, die tritt ungleichmässig durch die mehr oder weniger dicht gelagerte Kohle zu, so dass Theil der Theerdämpfe, besonders der höchstsiedenden Bestandtheile sich zu kleinen Tropfen verdichten können, bevor sie in die eigentliche Verbrennungszone gelangen. Während aber brennbare Gase und Luft sich leicht durchdringen und verbinden, so verläuft die Verbrennung von flüssigen und festen Stoffen nur an der Oberfläche, also viel langsamer statt. Die Verbrennung des Theeres wird ferner dadurch wesentlich erschwert, dass Steinkohlentheer besonders viel stickstoffhaltige Basen und kohlenstoffreiche Verbindungen enthält, welche nur bei sehr hoher Temperatur und ausreichendem Sauerstoffzutritt völlig verbrannt werden. Fehlt Sauerstoff, so scheidet sich mehr oder weniger reiner Kohlenstoff als Russ ab, ist die Hitze nicht hoch genug, so entweicht ein Theil der Theerdämpfe unverändert oder nur theilweise verbrannt, gemischt mit mehr oder weniger Russ. Rauch besteht demnach aus mehr oder weniger veränderten Theerdampfen, gemischt mit Russ und Flugasche, sehr selten aus Russ allein.

Russ ist zwar tief schwarz, aber geruchlos und nicht klebrig, haftet somit leicht an Wänden, auf Pflanzen, Wäsche u. dgl. Dagegen riechen die braunen Theerdampfen sehr unangenehm (besonders die darin enthaltenen Schwefelverbindungen und stickstoffhaltigen Basen) und ertheilen dem gleichzeitig vorhandenen Russ die gleiche unangenehme Eigenschaft, dass er leicht haftet und sich nur sehr schwer wieder entfernen lässt. Brauner Rauch kann daher unter Umständen mehr belästigen als schwarzer.

Die fast zahllosen Vorschläge, das Rauchen der Schornsteine zu verbrennen bezwecken entweder die Beseitigung oder Vernichtung des gebildeten Rauchs oder die Verhütung der Bildung desselben.

Die Beseitigung des Rauchs durch sog. Russfänger kann bestenfalls die Belästigung der Umgegend vermindern, nicht aber die durch die mit der Rauchbildung verbundene unvollständige Verbrennung und Berussung der Heizflächen bewirkten Wärmeverluste. Dasselbe gilt vom Waschen des Rauchs, welches aus demselben wegen der Schwerbenetzbarkeit desselben umständlich ist. Zum Verbrennen des Rauchs ist wiederholt vorgeschlagen, die Rauchgase mit Luft gemischt durch dasselbe Feuer zu treiben, welches den Rauch erzeugt hat, was natürlich gar nicht möglich ist. Mehr Erfolg hat schon die Anbringung mehrerer Feuer neben-, hintereinander oder übereinander, während die Einführung von Wasserdampf wesentlich nur dem schwarzen Rauche eine hellere Farbe gibt. Die Zuführung von Luft hat dem Rost schadet meist mehr, als sie nützt, da sie eine weitere Abkühlung des Gemenges bewirkt. Besser ist es die Rauchgase durch ein glühendes Steingitter zu führen.

Der vorhandene Rauch ist viel schwerer zu verbrennen als die Dämpfe, aus denen er sich bildet. Es ist daher jedenfalls richtiger, die Bildung von Rauch zu verhüten. Dieses geschieht dadurch, dass man das Gasgemenge vor frühzeitiger Abkühlung schützt, also durch Vorfeuerungen, Scharmotteausfütterungen eiserner Ofen, Dampfkesselflammrohre u. dgl. Sicherer ist, die Entgasung gleichmässig vorangehen zu lassen, indem die Brennstoffe allmählich und ununterbrochen in die Feuerung eingeführt werden. Bei nichtbackenden Kohlen gelingt dieses oft schon durch Schrägroste und Schüttfeuerungen. Besser ist das Vorschieben der Kohlen durch Maschinenkraft, besonders wenn gleichzeitig durch Bewegen des Rostes eine gleichmässige Luftzuführung gesorgt wird. Die einzige sichere Lösung der Rauch-

Es ist aber die allgemeine Einführung der Gasfeuerungen und Gaskraftmaschinen.

Eine sachgemässe Beurtheilung einer Feuerung kann nur auf Grund von Analysen geschehen.

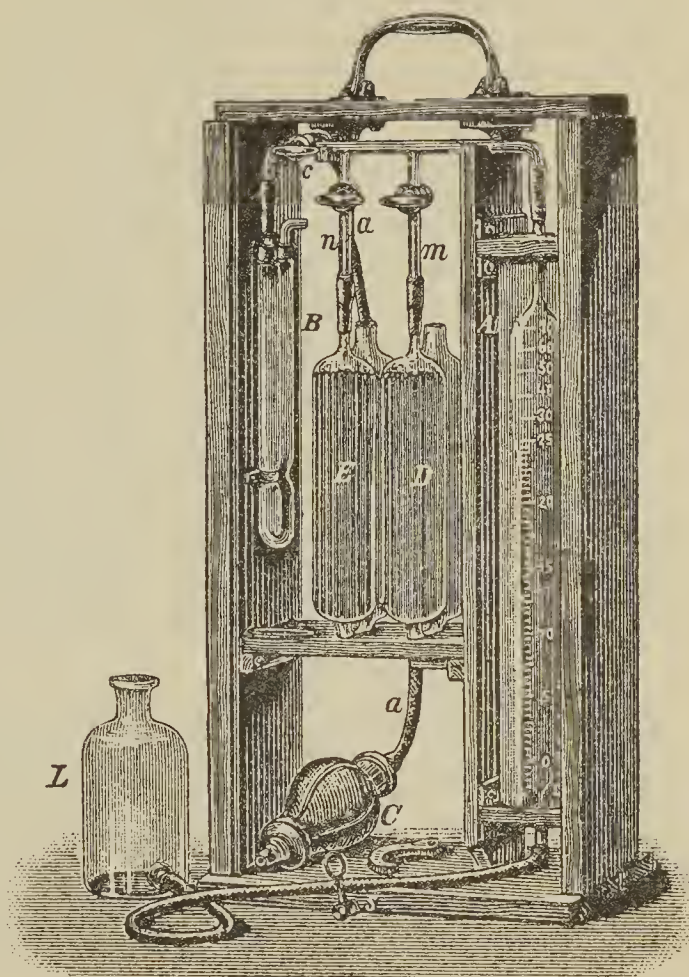
Mit folgendem Apparate hat Verf. tausende von Gasanalysen ausgeführt. Der untere, die fassende Theil der zum Messen des zu untersuchenden Gases bestimmten Bürette A

(Fig. 48), welche zur Abhaltung von Temperaturschwankungen von einem weiten Cylinder umgeben ist, ist in Zehntel, obere in ganze Cubikcentimeter eingetheilt. Das dickwandige gläserne Capillarrohr mit den Hähnen ist an beiden Enden festgelegt, bei einem Ausschnitte der Scheidewand und bei einer kleinen, an der Decke des Kastens befindlichen Stütze. Die 3 Glashähne schliessen sich dicht und klemmen sich bei nur einigermaßen verständiger Behandlung nie fest. Das Capillarrohr ist am vorderen Ende umgebogen und mit dem U-Rohr B verbunden, dessen Schenkel Baumwolle enthalten. Das nach hinten gerichtete Ende des Dreiweghahnes c ist durch ein Gummischlauch a mit dem Gummisauger C verbunden, durch welchen es leicht gelingt, das Capillarrohr und B mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen. Die Bindung der Hähne geschieht in den unten in Einschnitte festgestellten U-förmigen Gefässen D, E, welche mit kurzen Kautschukschläuchen mit dem Hahn verbunden und zur Vergrösserung der Berührungsoberfläche mit Glasröhren angefüllt sind. Die Marke m sich über dieser Verbindungsstelle befindet, so ist diese stets mit der betreffenden Flüssigkeit benetzt und so leicht vollkommen dicht zu halten. Das andere Ende des U-Rohres ist mit einem Kautschukstopfen geschlossen, welcher ein Glasröhrchen enthält; die Röhrchen sind mit einem gemeinschaftlichen, etwa 200 cc fassenden schlaffen Gummiballon, zur Abhaltung atmosphärischen Sauerstoffs, verbunden.

Soll der Apparat gebraucht werden, so füllt man zunächst den die Bürette A umgebenden Cylinder, sowie auch die Flasche L mit destillirtem Wasser. Zur Füllung der 2 Absorptionsgefässe nimmt man die Stopfen mit den Glasröhren und Gummibeutel ab und giesst in das Gefäss D etwa 110 cc Kalilauge von 1,20 bis 1,28 spec. Gewicht, so dass dasselbe etwas über den Rand damit angefüllt wird. Ferner löst man 18 g Pyrogallussäure in 40 cc heissem Wasser, fügt dies der obigen Kalilauge hinzu und giesst das Gemisch in das zweite Gefäss E zum Lösen des Sauerstoffs. Man schliesst die 2 Glashähne, stellt den Hahn c wagerecht und hebt die Flasche L, so dass das Wasser die Bürette A füllt, gibt dem Hahn c eine Vierteldrehung nach links, so dass die zweite Durchbohrung zum Rohr B führt, öffnet den Hahn des Gefässes D, senkt die Flasche L und öffnet vorsichtig den auf den Schlauch s gesetzten Quetschhahn, so dass die Kalilauge bis zur Marke m aufsteigt, worauf der Hahn geschlossen wird. In gleicher Weise werden die Flüssigkeiten des anderen Gefässes bis zur Marke m aufgesaugt, wobei das Auge stets auf die aufsteigende Flüssigkeit gerichtet ist¹⁾. Dann werden die 2 Stopfen mit den Glasröhren luftdicht aufgesetzt. In Röhr B bringt man lose Baumwolle, setzt die Stopfen wieder ein und verbindet das Röhrchen n mittels eines Gummischlauches mit dem Glasrohr, oder bei niedrigen Temperaturen Porzellanrohr, welches luftdicht in den Rauchkanal o. dgl. eingesetzt ist, um den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhüten.

Zur Probe, ob der Apparat dicht ist, stellt man den Hahn wagerecht, presst den Schlauch mittelbar an dem Rohr im Rauchkanal mittels Quetschhahn oder der Hand fest zu und öffnet

Fig. 48.



1) Es empfiehlt sich, diese Handhabung zunächst mit reinem Wasser einzuüben und erst die Absorptionsflüssigkeiten einzufüllen.

den Quetschhahn des Schlauches *s*. Die Wassersäule in *A* sinkt etwas, muss dann aber fest stehen bleiben, da ein fortgesetztes langsames Sinken irgend eine Undichtigkeit vermöchte, die natürlich zunächst beseitigt werden muss, sei es durch besseres Ueberziehen des Schlauches, festes Eindrücken des Stopfen oder Schmieren der Glashähne mit Vaseline, wenn etwas Paraffin zugesetzt ist.

Nachdem man die Bürette *A* durch Heben der Flasche *L* bis zur Marke 100 mit Wasser gefüllt hat, stellt man den Hahn *c* so, dass die Verbindung von dem Gummisauger *C* durch Rohr *B* mit dem Rauchkanal hergestellt ist, und saugt durch 10- bis 15maliges Zusammenpressen von *C* so lange, bis die ganze Leitung sicher mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist. Dies geschieht am bequemsten in der Art, dass man mit der linken Hand *C* zusammenpresst, dann mit dem Daumen der rechten Hand den Röhrenansatz *r* schliesst und nun durch Oeffnen der linken Hand den Ballen aufblähen lässt, den Daumen lüftet, *C* wieder zusammenpresst u. s. w., bis der Zweck erreicht ist. Nun stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, öffnet den Quetschhahn *s* und senkt die Flasche *L*, so dass sich die Bürette *A* mit dem zu untersuchenden Rauchgas zum Nullpunkt anfüllt, worauf *c* durch Vierteldrehung nach links wieder geschlossen wird. Das Gas ist jetzt zwischen den 3 Glashähnen und der Wassersäule in *A* eingeschlossen.

Zur Bestimmung der Kohlensäure öffnet man den Hahn von *D* und hebt *L* mit der linken Hand, so dass beim Oeffnen des Quetschhahnes auf *s* mit der rechten Hand das Gas in die Flasche *D* übertritt, senkt *L* wieder, bis die Kalilauge in *D* etwa zur Schlauchverbindung *m* reicht und treibt das Gas noch einmal durch Heben von *L* in das Kaligefäss. Durch Senken der Flasche *L* und vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes lässt man nun die Kalilauge weiter bis zur Marke *m* aufsteigen, schliesst den Glashahn, öffnet den Quetschhahn, hält die Flasche *L* so neben die Bürette, dass das Wasser in beiden Gefässen gleich hoch steht, schliesst den Quetschhahn wieder und liest endlich das zurückgebliebene Gasvolum ab. Der Stand des Sperrwassers gibt direct den Procentgehalt des untersuchten Gases an Kohlensäure. In gleicher Weise lässt man das Gas in das Gefäss *E* zwei- bis dreimal übertreten, bis keine Volumabnahme mehr erfolgt. Die Ablesung nach der erfolgten Einstellung gibt die Menge der Kohlensäure und des Sauerstoffs zusammengenommen.

Ist so die Analyse beendet, so stellt man den Hahn *c* wieder wagerecht, hebt *L*, öffnet den Quetschhahn und lässt das Wasser in der Bürette bis auf 100 aufsteigen, stellt *c* wieder senkrecht, füllt mittels *C* die Leitung mit dem zu untersuchenden Gase und nimmt eine neue Probe. Man kann so bei einiger Uebung alle 5 Minuten eine bis auf Zehntelprocent genaue Analyse ausführen.

Wird die Absorption nach etwa 100 Analysen träge, so entleert man mittels eines kleinen Hebbers die Gefässe, spült mit destillirtem Wasser nach und füllt sie von neuem mit Kalilauge und Pyrogallatlösung. Sollte durch Unachtsamkeit die Absorptionsflüssigkeit in das Hahnrohr steigen, so hebt man die Flasche *L*, öffnet den Quetschhahn und spült so durch das destillirte Wasser die Lösung in das Gefäss zurück. Gelingt dieses nicht ganz, so zieht man den Schlauch *a* von Hahn *c* ab, gibt letzterem eine halbe Umdrehung und lässt durch Heben von *L* so lange Wasser durch das Hahnrohr und den Hahn *c* ablaufen (die übrigen sind geschlossen), bis dasselbe völlig rein ist. Wurde dabei das Sperrwasser in der Bürette unrein, so muss es erneuert werden. Man stelle den Apparat nie zur Seite, bevor man nicht sämtliche Glashähne neu mit Vaseline gefettet hat.

Da die in derselben Weise mit Kupferchlorür ausgeführte Bestimmung von Kohlenoxyd nicht ganz zuverlässig ist, so wird sie besser unterlassen.

Will man bei der Untersuchung von Wassergas oder Generatorgasen Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan bestimmen, so sind die Proben über Quecksilber zu untersuchen¹⁾.

Zur Probenahme ist noch zu bemerken, dass die Gasprobe durch Glas- oder Porzellanrohre (nicht durch Eisen) abgesehen werden muss, wo die Gase bereits gemischt sind. In den gewöhnlichen Feuerungen geschieht dieses da, wo die Verbrennungsgase die fragliche Anlage (Dampfkessel u. dgl.) verlassen, jedenfalls aber vor dem Zugschieber, da durch den im Mauerwerke kalte Luft angesaugt wird. Man setzt passend in das Gewölbe des Rauchkanals ein 2 bis 3 cm weites Rohr (Stück eines Gasrohres), dichtet es gut und befestigt in diesem mit einem Gummistopfen das Thermometer und Gasrohr zur Probeentnahme. Das Quecksilbergefäss (etwa 1 m langen) Thermometers und die untere Oeffnung des Glasrohres sollen sich mitten in den Gasströmen befinden.

Die Wärmeverluste durch die Rauchgase ergeben sich aus der Zusammensetzung der Rauchgase in der im „Taschenbuch für Feuerungstechniker“, S. 39, angegebenen Weise.

1) Die Ausführung der Analyse, die Berechnungen u. s. w. sind eingehend beschrieben in Ferd. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker, 3. Aufl. (Stuttgart 1897).

Der Wärmeverlust durch die höhere Temperatur der Rauchgase ergibt sich durch Multiplikation der einzelnen Gasmengen mit der spec. Wärme und dem Temperaturüberschuss der Gase die Verbrennungsluft.

	Spec. Wärme	Gewicht von 1 cbm	Spec. Wärme von 1 cbm
Kohlensäure (CO_2) von			
10 bis 150°	0,2091	1,9781 k	0,414
300	0,2281	—	0,451
Kohlenoxyd (CO)	0,2450	1,2593	0,308
Sauerstoff	0,2175	1,4303	0,311
Stickstoff	0,2438	1,2566	0,306
Wasserstoff	3,4090	0,0896	0,305
Wasserdampf	0,4805	0,8048	0,387
Methan (CH_4)	0,5929	0,716	0,424
Schwefelsäure (SO_2)	0,1553	2,864	0,445

Der Verlust durch unvollkommene Verbrennung ergibt sich aus dem Brennwerth unverbrannten Kohle in den Herdrückständen und dem der etwaigen brennbaren Bestandtheile (Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff, Russ) der Rauchgase.

Zur Beurtheilung von Feuerungsanlagen ist es durchaus unzureichend, die sog. Durchschnittsprobe der Verbrennungsgase anzusaugen und von dieser dann im Laboratorium eine Probe auf Kohlensäure u. dgl. zu untersuchen. Einmal erhält man die wirkliche Durchschnittsprobe, besonders aber leidet dieses Verfahren an dem Uebel, dass man aus der Analyse selten brauchbare, oft aber geradezu falsche Schlüsse über die Vorgänge in der Feuerung ziehen wird (vgl. Dingl. 251, 323). Ein zutreffendes Urtheil über eine Feuerung kann man nur durch mehrere rasch hintereinander ausgeführte Einzelanalysen gewinnen, da man nur hierdurch den Einfluss des Schürens feststellen kann. Mit dem S. 55 beschriebenen Apparat ist dieses leicht auszuführen. Kennt man den Brennstoff auch nur einigermaassen, so kann man aus der Probenmenge von Kohlensäure und Sauerstoff erkennen, ob irgend nennenswerthe Mengen Kohlenoxyd u. dgl. zugegen sein können, so dass die Bestimmung von Kohlenstoff und Sauerstoff genügt.

Auf Grund der Erfahrungen, welche Verf. bei mehr als 4000 Gasanalysen gemeldet hat, hält er zur Beurtheilung von Dampfkesselfeuerungen¹⁾, Stubenöfen (S. 66), Kachelheizungen (S. 69), Ziegel- und Porzellanöfen (s. d.), Ultramarinöfen (s. d.), Aschmelzöfen (s. d.), Potascheöfen (J. 1878, 431) u. dgl. den S. 55 beschriebenen Apparat für den handlichsten und besten²⁾. Um die geringen Mengen von brennbaren Gasen zu bestimmen, welche in normalen Verbrennungsgasen vorkommen, sind meist selbst genaue maassanalytische Verfahren unzureichend. Solche Platinspiralen (Orsat), Palladiumasbest u. dgl. schaden mehr als sie nützen, sie führen zu unrichtigen Schlüssen. Hier muss die Gewichtsanalyse mit der während eines längeren Zeitraumes unmittelbar durch die Apparate angesaugten Probe (nicht mit eingeschaltetem Gasometer u. dgl.) ausgeführt werden, gleichzeitig aber auch je alle 5 oder 10 Minuten eine Augenblicksprobe mit dem erwähnten Apparat, um den Gang der Verbrennung verfolgen zu können (vgl. 1885, 1295).

1) Dingl. polyt. Journ. (1878) 229 S. 130; (1879) 232 S. 346; 233 S. 183; J. 1881, 146, 1050; 1882, 131; 1883, 1289; 1885, 1295.

2) Der Apparat ist auch vortheilhaft zu verwenden zur Untersuchung der Hochofen- und Puddelgase (J. 1879, 71; 1884, 37; 1885, 37), der Beurtheilung von Puddelöfen (J. 1881, 35), selbst zur Untersuchung der Röstgase in Schwefelsäurefabriken (J. 1885, 209), der Sauerstoffgase in Zuckerfabriken, zur Beurtheilung von Erdöllampen und Gaskraftmaschinen (1883, 1229) u. dgl.

Bei Gasfeuerungen (S. 71) genügt für die gewöhnliche Betriebsaufsicht derselbe Apparat vollkommen. Hier ist ja nur wesentlich dafür zu sorgen, dass Generatorgase möglichst wenig Kohlensäure enthalten, die entweichenden Verbrennungsgase dagegen möglichst viel Kohlensäure. Ungenaue Analysen (vgl. J. 1887, 2) sind werthlos.

Feuerungsroste. Der Rost (oder die Rast) ist bestimmt, den Brennstoff möglichst gleichmässigen Einwirkung der atmosphärischen Luft zugänglich zu machen, dabei zu verhindern, dass unverbrannter Brennstoff hindurchfällt. Er kann seine Aufgabe nur dann dauernd erfüllen, wenn er leicht zu reinigen ist und nicht rasch verbrennt. Die Roststäbe müssen daher lose auf den Trägern liegen, dürfen also nicht gespannt sein, weil sie sich in der Hitze stärker ausdehnen, als die steinernen Wände des Ofens, in denen die Träger ruhen. Wo man dies nicht beobachtet, werden die Stäbe biegen und krümmen. Dementsprechend werden die Roststäbe nur an einem Ende x in Rostträgern b (Fig. 49 u. 50) gelagert, während ihr anderes auf dem Rostträger b bez. der Feuerplatte c aufliegendes Ende sich auf diesen frei verschieben kann.

Fig. 49.

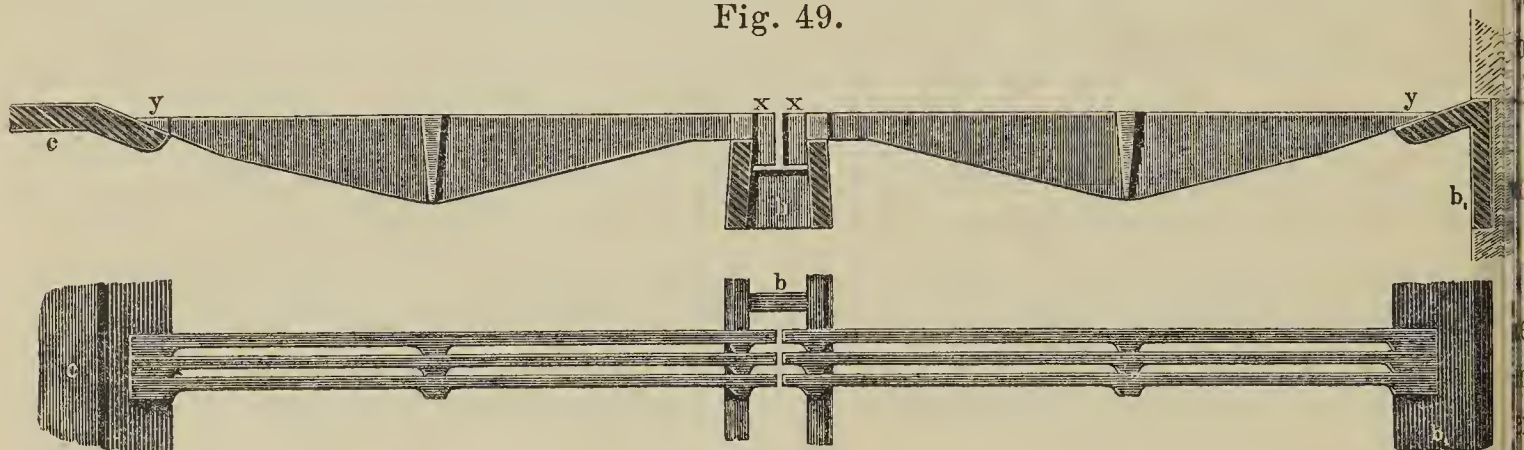


Fig. 50.

kann. Der Rostträger b ist, um die freie Rostfläche nicht zu verkleinern, derart durchbrochen, dass er aus zwei, durch einzelne Rippen verbundenen, Wangen besteht, welche unten weiter auseinander stehen. Für gewöhnliche Steinkohlen empfiehlt Reichenow folgende Grössenverhältnisse:

Länge eines Roststabes ≤ 1 m, man wende also bei Rosten, welche kürzer als 1 m sind, 1 Roststablänge, in jedem anderen Falle aber 2 Roststablängen an.

Dicke eines Roststabes oben = 20 mm.

Dicke eines Roststabes unten = 15 mm.

Weite der Rostspalte oben = 17 bis 20 mm.

Weite der Rostspalte unten = 22 bis 25 mm.

Höhe des Roststabes in der Mitte = $25 \text{ mm} + 0,1 l$, wenn l die Länge des Roststabes bezeichnet.

Höhe des Roststabes am Auflager = 35 mm.

Man macht gewöhnlich die ganze Rostfläche $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{40}$ von der Heizfläche einnehmen. Auch nimmt man an, dass auf 1 qm Rostfläche in der Stunde 50 bis 80 k Steinkohlen verbrannt werden können, doch kann man selbst bis 130 k verbrennen (vgl. S. 71). Gesetzt, die Brennstoffschicht bedecke $\frac{3}{4}$ der Rostspalten und es trete die kalte Luft durch den Rost mit 2mal grösserer Geschwindigkeit in den Herd, als die warme Luft oben zum Kamin abzieht, so wird die Fläche der Rostspalten gleich dem kleinen Querschnitt des Kamins gemacht.

Treppenrosten gibt man eine solche Neigung, dass auf den einzelnen Stufen (Fig. 51) der Brennstoff cd der Luft den passenden Durchzug gestattet. Der Hauptvorteil des Treppenrostes beruht in der fast ununterbrochenen Verbrennung, welche

deshalb durch richtige Regelung des Zuges zu einer fast vollkommenen und luftfreien machen kann. Dazu kommt, dass auch während des Schürens keine überflüssige Menge kalter Luft in die Züge tritt. Treppenroste eignen sich besonders für Braunkohlen, Torf, Sägespäne u. dgl., wenig für backende Steinkohle.

Bei der Treppenrostfeuerung von R. Weinlig sind die Rostplatten *a* (Fig. 52) etwa 8 mm dick, die Theilung etwa 20 mm, so dass die Platte leicht herausgenommen ist. Damit sie sich nicht durchbiegt, wird sie nicht über 0,5 m lang gemacht; ist der Rost breiter als 1 m, so setzt man lieber zwei Mittelwangen. Der obere Schieber *b* am Fusse der Treppe besteht aus mehreren kräftigen, in Führung sich bewegenden Rahmen, in welchen einzelne Roststäbe liegen, während die unteren Schieber *c* aus massiven Platten hergestellt sind. Man zieht die Schieber, wenn sich Schlacken daselbst angehäuft haben, in der Regel zweimal in jeder

Reinigungsschicht, lässt die Schlacken vom obersten zum untersten durch den geschlossenen Rost fallen, schliesst den obersten und öffnet den untersten. Diesen Vorgang pflegt man etwa 30 mm weit zu lassen. Damit der Schieber nicht durch Schlacken oder Kohlenstücken an der Bewegung gehindert werden, lässt man die Führungsschienen nicht bis an die Seitenwand gehen, da-

mit der Schieber alles vor sich herschieben und abstossen kann. Zur grösseren Vorkehrung macht man auch in den Rostträger zwischen den beiden Schiebern in der Regel Klappen, welche nach dem Heizerstande hin sich öffnen lassen, um Schlacken auszuführen.

Die Bedienung bedarf der Treppenrost nur sehr wenig; ja das heftige Herunterstossen der Kohle durch die Schürplatte aus und das häufige Stochern zwischen den Rostplatten ist der Verbrennung ungünstig. Die günstigste Wirkung gibt der Treppenrost, wenn die Verbrennungszone auf den unteren Theile der Treppe liegt; demgemäss muss das Streben des Heizers dahin gehen, durch Stochern das Ausstossen der Asche und das Reinhalten von Schlacke zu befördern, was der Treppenrost den Fehler hat, dies nicht selbstthätig zu thun. Das Stochern muss von unten herauf erfolgen, wenn die Asche herabrutschen, und von oben hinab, wenn Kohle herunterstossen soll. In der Regel ist es am Besten, zuerst von unten zu stochern und dann nach Bedarf von oben den Rest nachzuholen. — Man soll die Neigung der Treppen derart machen, dass unten auf derselben eine 5 cm und oben eine etwa 12 cm hohe Schicht ist, d. h. man sucht durch Aufschütten der Kohle auf einen Haufen den natürlichen Böschungswinkel der Kohle und die Treppe von dieser Linie unten 5 und oben etwa 12 cm weit ab. Die untere Vorlage soll dann etwa 10 cm breit. In der Regel kann man für Torfgrus, erdige Braunkohle, Sägespäne die Treppe unter 30° neigen, da diese Stoffe einen Böschungswinkel beim Aufschütten von 32 bis 35° zeigen. Hierbei ist der Feuchtigkeitsgrad der Stoffe zu etwa 40 Proc. angenommen, wie sich in der grossen Praxis am meisten vorfindet.

Fig. 51.

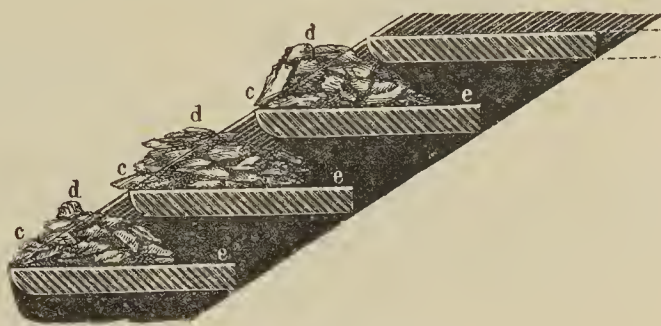
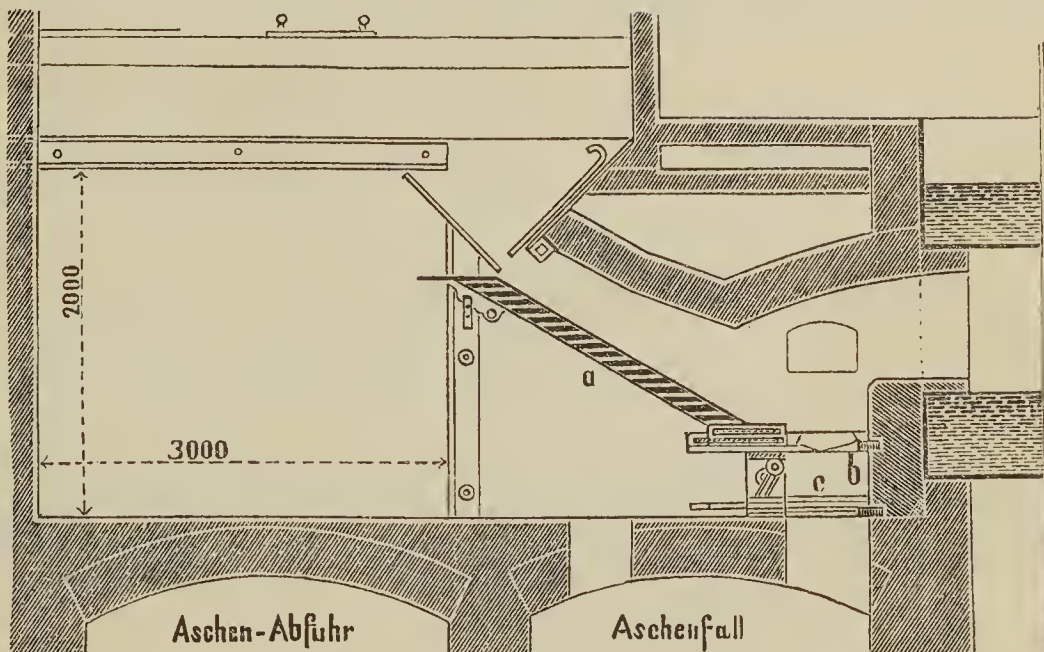


Fig. 52.



Fehlerhaft sind alle Roststäbe mit seitlichen Vorsprüngen, so dass sie sich nicht mit einfachen Schüreisen reinigen lassen. Dazu gehören die vielen hübsch „gezeichneten“ patentirten Roste (Polygonroste u. dgl.), vor deren Anwendung nur gewarnt werden kann. Von den mechanischen Rosten hat sich der von Douville (Dingl. 232, 346) bewährt. —

Der Schornstein bewirkt den Zug und ist so die eigentliche Maschine der Feuerung. Peclet hat für die durch Auftrieb entstehende Luftgeschwindigkeit eine Formel aufgestellt:

$$v = \varphi \sqrt{\frac{2 g h (T - t)}{273 + t}}$$

in welcher v die sekundliche Luftgeschwindigkeit, g die bekannte Zahl 9,8, h die Schornsteinhöhe in Metern, T und t die Temperaturen bezeichnen. φ ist eine Werthzahl, welche die Bewegungswiderstände zum Ausdruck bringt; sie soll zwischen 0,30 bis 0,40 — je nach den örtlichen Verhältnissen — gewählt werden. Für φ ist in der Regel 0,35 einzusetzen.

Es sei z. B. bei einer Lufttemperatur von $t = + 7^{\circ}$ die Temperatur der abziehenden Rostgase $T = 107^{\circ}$ und 307° , die Schornsteinhöhe $h = 10$ und 30 m, so ergibt sich:

$$1) \quad v = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2 \times 9,8 \times 10 (307 - 7)}{273 + 7}} = 4,44.$$

$$2) \quad v = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2 \times 9,8 \times 30 (307 - 7)}{273 + 7}} = 8,30.$$

Die Geschwindigkeit der aufsteigenden Gase nimmt also nicht proportional der Höhe des Schornsteines zu, so dass eine Erhöhung über 30 bis 40 m nur selten vortheilhaft ist.

$$3) \quad v = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2 \times 9,8 \times 30 (107 - 7)}{273 + 7}} = 4,44.$$

Gleichung 1 und 3 zeigen, dass eine Erhöhung der Temperatur der Gase auf das Dreifache dieselbe Beschleunigung bewirkt, als eine dreifache Erhöhung des Schornsteines. Da aber die Temperatur der Gase gleichzeitig ausgedehnt werden, so ist der durch grössere Geschwindigkeit der Gase in Folge Temperaturerhöhung erzielte Erfolg thatsächlich erheblich geringer und erreicht bald eine praktische Grenze.

Säurefester Kamin auf der chemischen Fabrik von Müller, Packard & Co. zu Wetzlar a. d. Lahn. Das Fundament dieses Kamins, welcher bestimmt ist, die Heizgas- und Wasserdämpfe zweier grosser Phosphorsäure-Abdampfpfannen abzuführen, wurde aus Cementbeton gefertigt; die unterste Grundfläche desselben beträgt 7 m im Quadrat und verjüngt sich in 4 Absätzen bis auf 4 m im Quadrat, bei etwa 3 m Gesammthöhe, wobei eine Ecke wegen nicht genügender Festigkeit des Untergrundes etwa 0,75 m tiefer betonirt werden musste. Wegen allzu bedeutender Festigkeit des übrigen grösseren Theiles des Untergrundes, wo Sprengarbeit erfordert haben würde, erschien es nicht thunlich, das ganze Fundament so tief zu legen. Die Betonmischung bestand aus 10 Th. gebaggertem Flusskies mit Sand gemischt und 1 Th. Portlandcement. Auf diesen Betonklotz wurde der Sockel aus Backsteinen mit Cementmörtel aufgemauert; derselbe misst 3,2 m im Quadrat bei einer runden Höhlung von 1,5 m Durchmesser, so dass die Wandstärke an den dünnsten Stellen nur 85 cm beträgt; der Sockel hat eine Höhe von 10 m. Den Uebergang aus dem Viereck des Sockels zum Kreise der Säule vermittelt die in Form eines Achteckes aus Beton hergestellte Abdeckung. Ueber diesem Sockel erhebt sich nun die runde aus Formsteinen erbaute Kaminsäule in einer Höhe von noch 42,5 m, so dass die ganze Höhe des Kamins 52,5 m beträgt. Bei einem lichten Durchmesser des Schornsteins an der Basis von 1,5 m und äusserem Durchmesser von 2,4 m ergibt sich eine Wandstärke von 45 cm. Diese vermindert sich bei 7 Absätzen, von denen 3 je 6 m, 2 je 6,5 m und 2 je 7 m hoch geplant waren, bis auf 16 cm im letzten Absatze; die obere lichte Weite beträgt 1 m und der äussere Durchmesser also 1,32 m. Da der Kamin bestimmt ist, stark säurehaltige Dämpfe abzuführen, so wurde für denselben eine porzellanartige Steinmasse aus der Fabrik Rheinische Industrie für feuerfeste Producte in Bendorf verwendet. Als Mörtel wurde eine Mischung aus Cement, feinem Quarzsande und gemahlenem Schlackensande verwendet, je etwa $\frac{1}{3}$. Die

tel scheint allerdings nicht so säurefest zu sein als die Steine; allein die Erfahrung hat art, dass derselbe mit den Steinen aushält.

Dampfkesselfeuerungen. Die meisten Dampfkessel haben einen zu grossen Rost, eiten in Folge dessen mit grossem Luftüberschuss und lassen daher viel Wärme in Schornstein. Die Gase einer Dampfkesselfeuerung enthielten z. B. 1,8 Proc. Kohlensäure und 19 Proc. Sauerstoff bei 169°, entsprechend einem Wärmeverlust von 1 w für je 1 k Kohle oder 60 Proc. des Gesamtbrennwerthes. Nachdem Mauerwerk, Rost u. dgl. gründlich ausgebessert, die Zugstärke an der Hand von Gasuntersuchungen geregelt war, enthielten die Gase 18,7 Proc. Kohlensäure und 1,7 Proc. Sauerstoff, entsprechend einem Wärmeverlust von nur 508 w oder 7 Proc.! Zur oberflächlichen Beurtheilung der Feuerung muss man unter den Rost sehen; sämtliche Rostspalten müssen gleichmässig hell sein.

Zur gewöhnlichen Betriebsaufsicht genügt es, zeitweilig etwa 3 rasch (je etwa 5 Minuten) voneinander genommene Gasproben auf Kohlensäure und Sauerstoff zu untersuchen. Je mehr Kohlensäure (ohne Kohlenoxyd) vorhanden ist, um so besser ist die Feuerung ($1,1 \text{ CO}_2 + \text{O}$ bei Steinkohle etwa = 20,5 sein, wenn die Verbrennung vollständig ist).

Namentlich für grössere Anlagen empfiehlt es sich, ein enges Bleirohr mit dem im Rauchkessel befestigten Rohr zu verbinden (hier aber einen losen Asbestpfropf einzuschalten, um Russ u. dgl. zurückzuhalten) und bis in das Laboratorium, den Geschäftsraum u. dgl. zu leiten. Um jederzeit Gasproben nehmen zu können, lässt man zunächst so viel Gas absaugen¹⁾, um die Leitung damit zu füllen, und nimmt dann eine Probe nach S. 55.

Bei Ausführung von Heizversuchen, welche je nach der Wichtigkeit derselben 10 Stunden zu dauern haben, werden stündlich 6 oder 12 Gasproben entnommen und werden dieselben auf ihren Gehalt an Kohlensäure und Sauerstoff geprüft. Ferner wird stündlich der Feuchtigkeitsgehalt und die Temperatur der in die Feuerung tretenden Luft bestimmt (S. 885, 1296).

Für die Feststellung der Leistung eines Dampfkessels durch einen Verdampfungsversuch, welcher mindestens 10 Stunden dauern soll, hat eine Commission des Vereins deutscher Ingenieure (welcher auch der Verf. angehörte) und des Verbandes der Dampfkessel-Ingenieure folgende Vorschriften vereinbart:

Vor Beginn der Versuche ist der Kessel zu reinigen, innerlich und äusserlich zu untersuchen und auf seine Dichtigkeit zu prüfen; die Feuerzüge sind zu putzen, die Mauerfugen dicht zu streichen. Nach dieser Reinigung muss der Kessel je nach der Beschaffenheit einen oder mehrere Tage im normalen Betriebe gewesen sein, damit derselbe sich im Beharrungsstande befinde.

Der Wasserstand und der Dampfdruck werden bei Beginn des Versuches genau vermerkt und sollen während des Versuches möglichst auf gleicher Höhe erhalten werden; der Dampfdruck wird durch Manometer gemessen und viertelstündlich vermerkt.

Das Speisewasser wird entweder gewogen oder in tarirten Gefässen, deren Inhalt nach der Temperatur des Wassers zu berichtigen ist, gemessen; bei genauen Versuchen ist nur ersteres zulässig. Die Speisungen müssen regelmässig und möglichst ununterbrochen geschehen; kurz vor Beginn und kurz vor Schluss des Versuches sind Speisungen zu vermeiden. Die Temperatur des Speisewassers wird im Behälter, aus welchem gespeist wird, und kurz vor dem Eintritt in den Kessel, und zwar bei jeder Speisung, mindestens halbstündlich. Die Speisung durch Injectoren ist nur zulässig, wenn sie den Dampf aus dem Versuchskessel abkühlt.

Findet gleichzeitig mit der Untersuchung der Dampfkesselleistung eine Untersuchung des Dampfverbrauches einer von dem Kessel gespeisten Dampfmaschine²⁾ statt, so ist die Verwendung von Dampfpumpen zur Speisung unzulässig, welche ihren Betriebsdampf aus dem Versuchskessel nehmen oder deren Abdampf mit dem Speisewasser in Berührung kommt.

Alles Leckwasser an den Kesselgarnituren sowie etwa ausgeblasenes Wasser ist aufzufangen und in Rechnung zu bringen. Das auf diese Weise ermittelte Wassergewicht ist umzurechnen: Speisewasser von 0° und Dampf von 100°. (Siehe Tabelle weiter unten.)

1) Z. B. selbstthätig; J. 1882, 486.

2) 1 Pf. = 75 mk secundlich = $\frac{75 \times 60 \times 60}{425} = 635 \text{ w stündlich.}$

Bei der Bestimmung des Brennmaterialverbrauchs ist darauf zu achten, dass Beginn des Versuches das Feuer in einen normalen Zustand der Beschickung und Reini gebracht, Asche und Schlacke aus dem Aschenfall entfernt werden. Die Dauer und der B materialverbrauch des Anheizens werden vermerkt, bleiben aber ausser Berechnung. während des Versuches zur Verwendung kommende Brennmaterial ist zu wiegen und angem zu zerkleinern; die Beschickung des Rostes geschieht möglichst regelmässig. Schlacken Asche werden gewogen und auf ihren Gehalt an brennbaren Stoffen geprüft (vgl. S. 8).

Versuche, bei welchen nachweisbar erhebliche Wassermengeu durch den Dampf m nisch mitgerissen werden — Dampfwasser (Condenswasser) mit Silbernitrat zu prüfen — unbrauchbar.

Verdampfungsversuche ohne gleichzeitige Untersuchung der Ra gase haben wenig oder gar keinen Werth. —

Vom Verfasser (J. 1885, 1298) ausgeführte Versuche ergaben z. B. für drei schiedene Dampfkessel folgende W ä r m e v e r t h e i l u n g :

		I	II	III
Kohle auf 1 qm Rostfläche	k	123,8	86,3	49,3
Wasser auf 1 qm Heizfläche	„	26,6	24,7	8,3
Brennwerth der Kohle, calorimetrisch bestimmt . .	w	7790	7720	7610
davon in Wasser aufgenommen	Proc.	74,9	68,4	83,3
Verlust in den Herdrückständen	„	2,1	3,6	0,7
„ durch unvollständig verbrannte Gase . . .	„	—	—	0,7
„ „ die höhere Temperatur der Rauchgase .	„	16,7	19,3	10,0
„ „ Leitung und Strahlung als Rest . . .	„	6,3	8,7	4,0

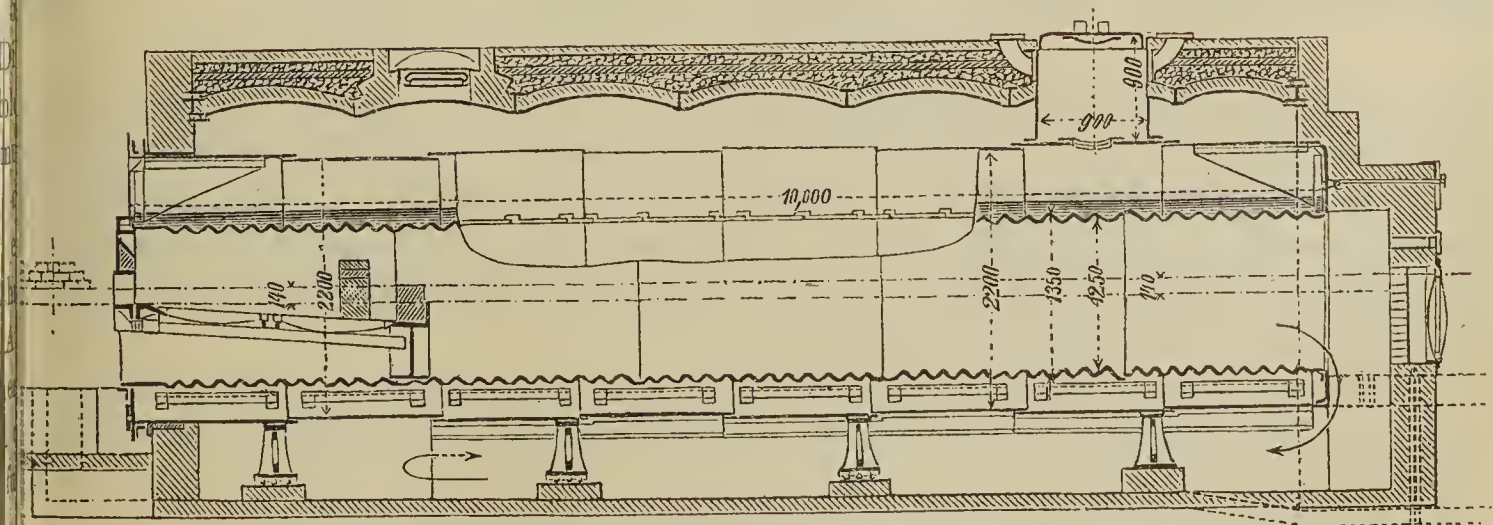
In den Pulverfabriken Rottweil und Düneberg konnte durch bessere Betriebsaufsicht einer Dampfkesselanlage der Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase auf durchschnitt 13,1 Proc. gebracht und dadurch der Verlust durch die Kamingase auf 12 Proc. des B werthes ermässigt werden. In Rottweil wurden im J. 1891 58 798 488 k Dampf erzeugt und Dampfpreis stellte sich durchschnittlich für 1000 k auf 4,25 Mark einschliesslich des Anhe und aller Verluste. Im J. 1892 dagegen war der Dampfpreis nur 3,24 Mark und vom 1. 1892 bis 31. März 1893 nur noch 3 Mark. Es ist demnach der Dampfpreis um 1,01 Mark 1,25 Mark billiger geworden, was bei der Dampfmenge von 58 798 488 k eine Ersparnis 59 386 Mark bez. 73 498 Mark ergibt. Hiervon kommen nur etwa 38 Proc. auf die billi Kohlen und 62 Proc. auf die im Betriebe erzielten Verbesserungen einschliesslich der Wä reinigung.

Die Grössenverhältnisse der Roste (S. 58) von Dampfkesselfeuerungen und Schornsteine hat H. v. Reiche in folgender Tabelle (s. S. 63) zusammengestellt. derselben bezeichnet F : R das Verhältniss von Heizfläche zu Rostfläche, F : f das hältniss von Heizfläche zum obersten Schornsteinquerschnitt, und R : f das Verhät von Rostfläche zum obersten Schornsteinquerschnitt.

Bei den Flammrohrkesseln mit Innenfeuerung wird hinter dem Rost eine F brücke angebracht, um das Herabrutschen der Kohlen zu verhüten (Fig. 53 u. Fig. 53 zeigt ausserdem, wie eine zu grosse Rostfläche abgedeckt werden kann. II Kessel mit weitem Flammrohr, welches der grösseren Festigkeit wegen aus Well hergestellt ist, bewähren sich recht gut, da in dem weiten Flammrohre die Verbren vollständiger ist als in engen Flammenröhren. Die Feuergase kehren durch Unterzug II nach vorn zurück und gehen durch III wieder nach hinten. Die geschriebenen Maasse beziehen sich auf den Kessel, mit welchem der oben erwä Verdampfungsversuch I ausgeführt wurde. Da es hierbei weniger auf gute nutzung der Kohlen als auf grosse Dampflieferung ankam, so wurden bei einem and Versuch auf je 1 qm Heizfläche stündlich 29,5 k Wasser verdampft, dabei auf Rost 127 k Kohlen verbrannt und doch wurde eine 9,0- bis 9,7fache Verdamp erzielt.

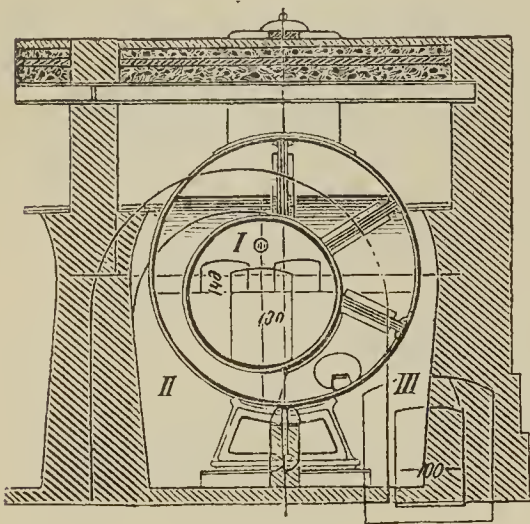
	Westfälische Steinkohle (Kesselkohle)				Beste Anhalter Braunkohle			
Auf 1 qm Rostfläche werden stündlich verbrannt k =	40	60	80	100	100	200	300	450
I. Stark geschonter Kessel. qm Heizfläche gibt stündlich 10 k Dampf. F : f = etwa 220 F : R = R : f =	Auf 1 qm Heizfläche stündlich 1,11 k Kohlen. 1 k Kohle gibt 9 k Dampf. 36,0 54,0 — — 6 5 — —				Auf 1 qm Heizfläche stündlich 3,33 k Kohlen. 1 k Kohle gibt 3,33 k Dampf. 33,33 — — — 7 — — —			
. Mässig geschonter Kessel. qm Heizfläche gibt stündlich 16,66 k Dampf. F : f = etwa 180 F : R = R : f =	Auf 1 qm Heizfläche stündlich 2,08 k Kohlen. 1 k Kohle gibt 8 k Dampf. — 28,8 38,4 48,0 — 5 4 4				Auf 1 qm Heizfläche stündlich 5,55 k Kohlen. 1 k Kohle gibt 3 k Dampf. 18,0 36,0 — — 7 6 — —			
4. Mässig angestrenzter Kessel. qm Heizfläche gibt stündlich 23,33 k Dampf. F : f = etwa 140 F : R = R : f =	Auf 1 qm Heizfläche stündlich 3,33 k Kohlen. 1 k Kohle gibt 7 k Dampf. — — 24,0 30,0 — — 4 4				Auf 1 qm Heizfläche stündlich 8,75 k Kohlen. 1 k Kohle gibt 2,66 k Dampf. 11,4 22,8 34,28 — 7 6 5 —			
. Stark angestrenzter Kessel. qm Heizfläche gibt stündlich 30 k Dampf. F : f = etwa 100 F : R = R : f =	Auf 1 qm Heizfläche stündlich 5 k Kohlen. 1 k Kohlen gibt 6 k Dampf. — — — 20,0 — — — 4				Auf 1 qm Heizfläche stündlich 12,85 k Kohlen. 1 k Kohle gibt 2,33 k Dampf. — 15,5 23,3 35,0 — 6 5 4			

Fig. 53.



Bei der Dampfkesselanlage der Spinnerei Pfersee ist durch den aus einem Cornwallkessel mit darüber gelegtem Heizröhrenkessel zusammengesetzten Doppelkessel (Fig. 55 u. 56) die sogen. innere Heizfläche

Fig. 54.



möglichst gross gemacht, um eine starke Erhitzung des Kesselmauerwerkes zu vermeiden und die Wärmeverluste durch das Mauerwerk möglichst herabzudrücken. Ein Hauptvorteil des ganzen Kesselsystems besteht noch darin, dass sowohl der Unterkessel als auch der Oberkessel mit gesonderten Dampfdräumen versehen sind und dass beide Dampfdräume mit einem reichlich bemessenen Dampfsammler in Verbindung stehen, von wo aus der Dampf nach den Verbrauchsstellen geleitet wird. Aus dieser Anordnung ergibt sich zunächst, dass die Dampfblasen bei ihrem Aufstiege keine besonders hohe Wassersäule zu überwinden haben; ferner wird durch die beiden Wärmeflächen

Fig. 55.

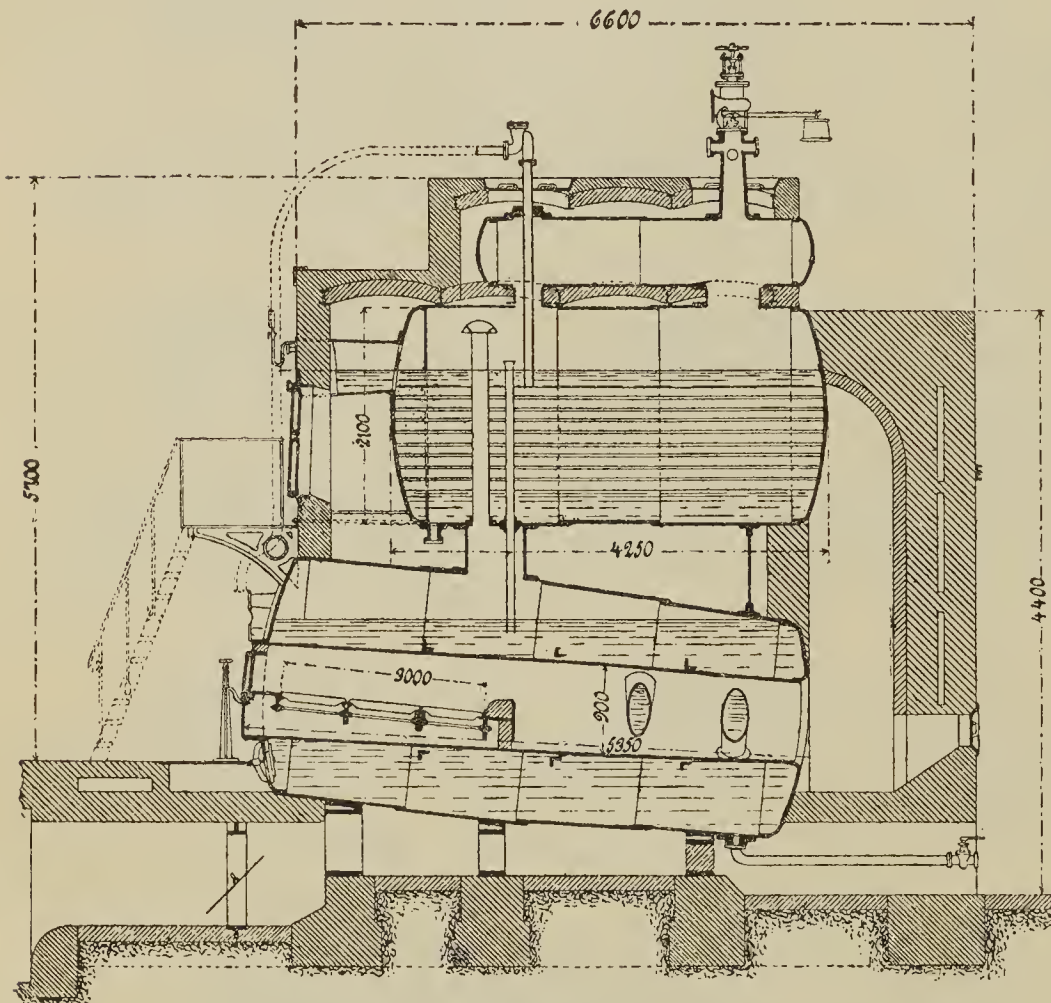
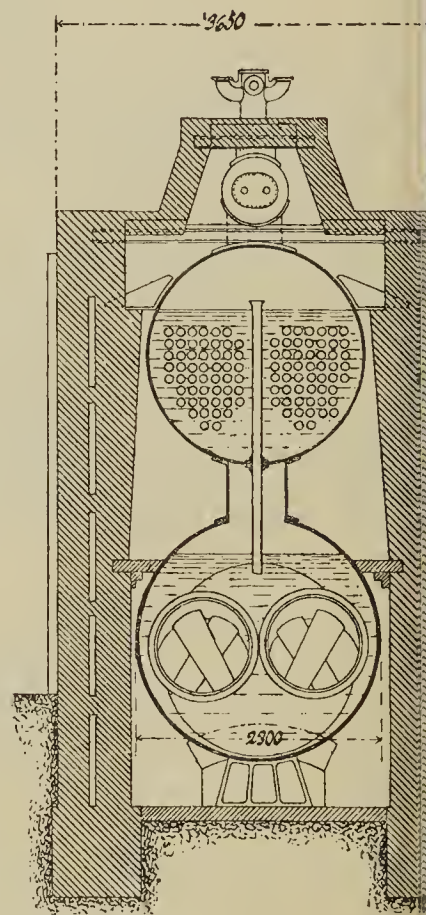


Fig. 56.



spiegel eine sehr grosse Verdampfungsoberfläche geschaffen, während aus der Gesamtanordnung grosse Dampf- und Wasserräume resultieren, welche für die Erzeugung von technisch trockenem Dampf von der grössten Wichtigkeit sind. Die Dampfdräume stehen mittels eines durch einen weiten Blechstutzen geführten 16 cm messenden Dampfrohres mit einander in Verbindung, während der Unterkessel sein Speisewasser durch ein solches weites Ueberlaufrohr erhält (J. 1894, 102).

Kohlenstaubfeuerung¹⁾. Neuerdings wird vielfach feingepulverte Kohlenstaub durch Wurfvorrichtungen oder mittels Druckluft oder Wasserdampf in den glühenden

1) J. 1893, 137; 1894, 97; 1896, 91; 1897, 148.

alten Feuerraum eingeworfen. Es lässt sich auf diese Weise leichter eine rauch-
Verbrennung erzielen, als durch Aufwerfen der nichtgepulverten Kohlen. Das
Brennen der Kohlen und das Einführen derselben in die Feuerung erfordert aber be-
dere Maschinenkraft.

Flüssige Brennstoffe, Erdöl (vgl. S. 108), Steinkohlentheer, Braunkohlen-
und Theeröle (vgl. S. 82) werden ebenfalls für Dampfkesselfeuerungen verwendet
(J. 1896, 93). Auf der Ausstellung in Chicago wurden z. B. die Brenner durch
centrische Rohre nach dem Vorbild der Injectoren gebildet. In Fig. 57 ist der
des Dampfes durch Pfeile angegeben, ebenso der des Oeles. Das Oel tritt aus

Fig. 57.

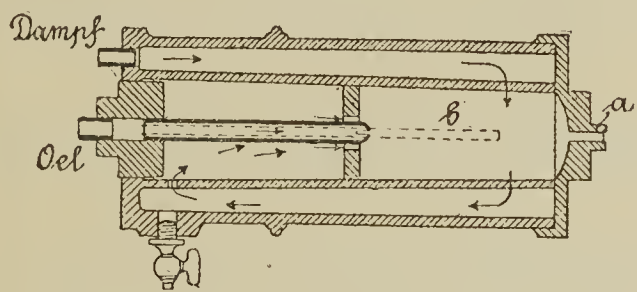
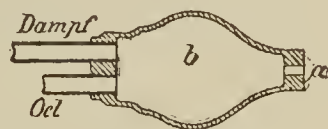


Fig. 58.



kleinen Oeffnung des Rohres aus, das sich in der Mitte des Dampfzylinders be-
findet, wird in dem Raum *b* zerstäubt und tritt als Gemisch durch den Deckel *a* aus,
vor der Oeffnung verbrannt zu werden. Bei dem Brenner Fig. 58 ist der Vorgang
der gleiche, der Unterschied ist lediglich in dem Wege des Dampfes zu finden.

Die Dampfkesselanlage in Friedenshütte für Hochofengase ist mit sogen.
Sicherheitsdampfkesseln nach Schmidt versehen. Das Gas tritt aus der Haupt-
gasse, welche, hinter den Kesseln liegend, das Kesselhaus in der ganzen Länge durch-
läuft, durch ein mit Drosselklappe versehenes senkrechtes Rohr von 47 cm Weite in
eine Kammer, in welcher der mitgeführte Zinkstaub sich zum Theil ablagert. Durch
eine Oeffnung tritt dasselbe dann in die Verbrennungskammern und wird mit der durch
die Oeffnung einströmenden vorgewärmten Luft gemischt. Die Verbrennungskammern
werden so heiss und bleiben so glühend, dass sich das Gas auch nach einer einstündigen
Abkühlung noch wieder entzündet. Eine Hilfsfeuerung ist zu diesem Zwecke also
erforderlich; nur beim Anheizen eines neuen Kessels wird auf der Hilfsfeuerung ein
Kohlenfeuer zum Anzünden der Gase unterhalten (vgl. J. 1887, 321; 1888, 136;
1889, 207).

Gute Generatorgasfeuerungen verhindern zwar das Rauchen der Schorn-
steine, sind aber für Dampfkessel wenig empfehlenswerth. Die beste Lösung der
Frage, namentlich für grössere Städte so wichtigen Rauchfrage ist der Ersatz der häus-
lichen Feuerungen durch Leuchtgas- oder Wassergasbrenner (S. 50) und der Dampf-
maschine durch die Gaskraftmaschine (S. 47).

Zimmerheizung. Eine Heizungsanlage hat den Zweck, die Wohnräume u. dgl.
möglichst wenig Brennstoffaufwand gleichmässig zu erwärmen ohne die
Luft zu verunreinigen. Damit werden alle die Heizungsarten ausgeschlossen,
bei denen die Verbrennungsproducte nicht abführen, z. B. die sogen. Carbonatronöfen von
Lieske, verschiedene Leuchtgasöfen u. dgl. Derartige Vorrichtungen zeugen
namentlich von einer erstaunlichen Gedankenlosigkeit, da ja ein Ofen überhaupt nur
den Zweck hat, die Wärme von den Verbrennungsproducten zu trennen.

Geschichte. Die einfachste Form der Feuerung, welche sich bei den ältesten Völkern
finden lässt, bestand in einem offenen Herd, auf dem der Brennstoff einfach aufgeschichtet
war. Dieser Herd, welcher inmitten des Raumes stand, wobei der Rauch durch die Thüre
ausströmte, s. Scher, Handbuch. 15. Aufl.

oder eine Oeffnung im Dache den Abzug fand, ist auch der Mittelpunkt, von dem alles leben ausgegangen ist. Wir finden dann bei den Römern Heizanlagen, wo die Wärme Heizungen durch Kanäle unter den Fussböden und durch lothrechte Röhren in der Mauer obere Geschoss geleitet wurde. Eine solche Vorrichtung zur Erwärmung hiess „hypocaustum“ und ist somit als Vorläufer der sogen. „Luftheizung“ anzusehen. Derartige Heizvorrichtungen finden sich vorzüglich erhalten auf der Saalburg bei Homburg.

Den Hypocausten ähnliche Heizvorrichtungen finden sich in der Kaiserpfalz in Goslar in Klöstern, wo in Heizkammern grosse Steine glühend gemacht wurden und dann die geleitete Wärme in die zu erwärmenden Räume geführt wurde. Im 7. Jahrhundert ging dann allmählich zu Kaminen¹⁾ und Oefen über. Der Kamin stand ursprünglich, wie der der alten Völker, in der Mitte des Raumes oder Saales und fand der Rauch, wie dort, durch Dachluke den Abzug, während wir später, z. B. in den romanischen Schlossbauten, den schon an die Wand oder gar in eine Ecke gerückt finden. Während die Kaminheizung in England, Frankreich und Italien noch heute vorwiegt, wurde diese in Deutschland durch Oefen²⁾ verdrängt. Anfangs hatte man nur Kachelöfen, eiserne Oefen wurden erst im 14. Jahrhundert eingeführt.

Die verschiedenen Heizungsarten kann man eintheilen in Einzelheizungen (Kamine und Oefen) und Sammelheizungen (Feuerluft-, Wasser- und Luftheizung).

Kaminheizung ist mit grosser Brennstoffverschwendung verbunden. Sie ist in Deutschland nur noch da angewendet, wo es mehr auf

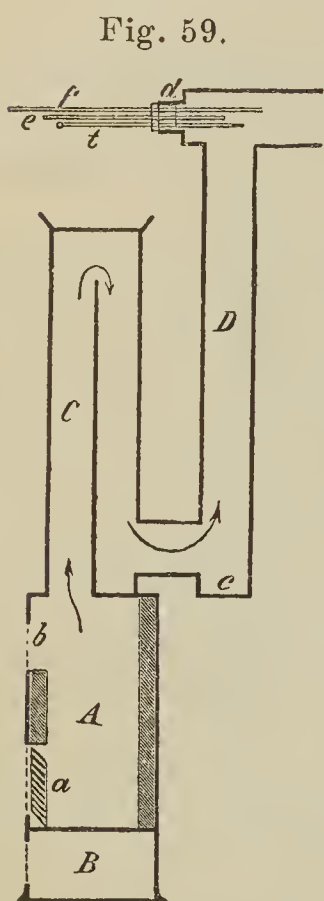


Fig. 59.

in Deutschland nur noch da angewendet, wo es mehr auf stattung als auf Heizung des betreffenden Raumes ankommt. Die angeblichen Vorzüge der Heizung mit strahlender Wärme muss Verf. bestreiten (vgl. J. 1887, 145).

Ofenheizung ist am verbreitetsten. Zur Erläuterung der Wirkungsweise eines eisernen Ofens diene die (schematisch gehaltene) Fig. 59. Der 0,5 m hohe Feuerraum A ist aus feuerfesten Steinen ausgesetzt; die Thüren zu der mit schrägen Rost versehenen Schüröffnung a und die zum Abzug B sind mit einer Verschraubung versehen, schliessen wie auch die Füllthür b, dicht. Die Rauchgase gehen in Pfeilrichtung durch den Aufsatz C und entweichen durch das Blechrohr D zum Schornstein.

In dem Rohransatz d ist für Versuchszwecke mittels eines schliessenden Korkes das Thermometer t (mit Stickstofffüllung), das Zugmesser führende Rohr e und das mit dem Apparat zur Untersuchung der Rauchgase (S. 55) verbundene Glasrohr f befestigt. Durch die vielen Biegungen werden die Rauchgase völlig gemischt; gleich bei c und d genommene Gasproben hatten bis auf 0,1 Proc. genau dieselbe Zusammensetzung. Bei Verwendung von Anthracit hatten die Gase folgende Zusammensetzung:

1) Bis zum 8. Jahrh. hiess unser Kamin *caminata*; von da ab jedoch verstand man unter diesem Worte ein heizbares Gemach: *Kemenâte*, welches unserem *Cabinet* entspricht, während ein unheizbarer Raum *camera*, Kammer, hiess und noch jetzt so heisst.

2) Die aus dem 7. oder doch aus dem 8. Jahrh. stammenden Baugesetze der Longobarden erwähnen auch schon der Oefen, welche aus „Töpfen“ (topfartigen Hohlziegeln) erbaut werden sollen hierzu 250, 500, ja sogar 1000 solche Töpfe für einen Ofen verwendet werden. Der Ofen heisst hier *pensile* (*pisile*, *pensele*) und soll dies von *pendere* (schweben) abstammen, da bei den Römern Luftheizung in Verwendung stand, die Erwärmung der Räume also durch erhitzte, aufsteigende, daher schwebende Luft herbeigeführt wurde. Später ist das Gemach selbst nach dieser Heizeinrichtung — *pensile* — (Frauengemach, Arbeitsgemach) genannt, und dieses auch von *pensum* — Aufgabe, Arbeit — hergeleitet wird. Jedenfalls haben sich die beiden verschiedenen Begriffe später in dem auf das Gemach übertragenen Ausdrucke *gemach* vereinigt. *Pensile*, *pisile* würde also einen geheizten Raum und Arbeitsgemach zugleich bedeuten. In ähnlicher Weise erhielt vom Ofen, der englisch *stove*, italienisch *stufa* hiess, später der von ihm beheizte Raum selbst, die *Stube* den Namen.

Zeit	Kohlen- säure	Kohlen- oxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Abzugs- gase Tempe- ratur	Bemerkungen
Min.						
50	12,5	0	8,0	79,5	240°	Temperatur im Laboratorium 12°.
—	12,6	0	7,9	79,5	241	1 mm Zugstärke.
10	11,5	0	9,1	79,4	240	Dann nachgeworfen, Thüren <i>a</i> und <i>b</i> geschlossen.
20	11,8	Spur	8,4	79,8	201	
30	13,7	0	6,4	79,9	234	
40	14,1	0	6,2	79,7	242	
50	13,6	0	6,7	79,7	248	Nochmals aufgeworfen.
—	13,5	0	6,9	79,6	206	
10	13,4	0	7,2	79,4	229	

Diese Versuchsergebnisse entsprechen einem Gesamtwärmeverlust in den Schornstein nur 8 Proc., so dass also 92 Proc. der Wärme im Zimmer blieben.

Um derartig günstige Brennstoffausnutzung zu erzielen, muss der Feuerraum aller neuen Oefen mit feuerfesten Steinen ausgesetzt werden. Wenn die Brennstoffe die Innenflächen berühren, so ist eine vollständige Verbrennung selten möglich. Ausserdem werden die Eisenplatten überhitzt, so dass sie unter Umständen Kohlenoxyd hindurch hindurch lassen, jedenfalls aber allen organischen Staub versengen, somit die Zimmer verderben ¹⁾. (Vgl. J. 1880, 940.) Wünschenswerth ist ferner, dass die Gase nach oben wieder nach unten geführt werden, um die Wärme durch die Ofenwandungen in die Zimmerluft abzugeben. Wird der Ofen als Füllofen benutzt, somit zeitweilig, am Ende des Abends, geschlossen, so müssen die unteren Thüren völlig dicht geschlossen, da sich sonst Kohlenoxyd bildet, welches bei schlechtem Zuge in das Zimmer treten kann. Wesentlich für die Wärmeausnutzung ist die Regelung des Luftzuges. Wurde z. B. bei dem Ofen Fig. 59 nicht nur die Aschenfallthür geöffnet, sondern auch die Thür *a*, so stieg die Temperatur der abziehenden Gase rasch, so dass das Thermometer *t* bald entfernt werden musste, während dem verstärkten Zuge entsprechend der Kohlen säuregehalt fiel, der Wärmeverlust aber derartig stieg, dass die letzte der vorgenannten Analysen etwa 40 Proc. des Brennwerthes entspricht.

Zeit	Kohlen- säure	Kohlen- oxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Rauch- gase Tempe- ratur	Bemerkungen
Min.						
—	10,2	0	10,4	79,4	182°	Zug 2,5 mm.
10	9,0	0	11,6	79,4	247	
20	8,4	0	12,3	79,3	344	
30	7,1	0	13,7	79,2	über 360	Zug 4 mm.

Die hunderttausende von Oefen in Deutschland, welche nur mangelhafte, sehr oft keine Thüren haben, lassen 50 bis 80 Proc. des Gesamtbrennwerthes der Brennstoffe in den Schornstein entweichen, ein Verlust, der jährlich viele Millionen Mark beträgt (vgl. S. 2).

1) Die Oefen von Meidinger sind daher — wenigstens in Hannover und Göttingen — gemein wieder beseitigt, um so mehr sie auch eine sehr mangelhafte Brennstoffausnutzung zeigen.

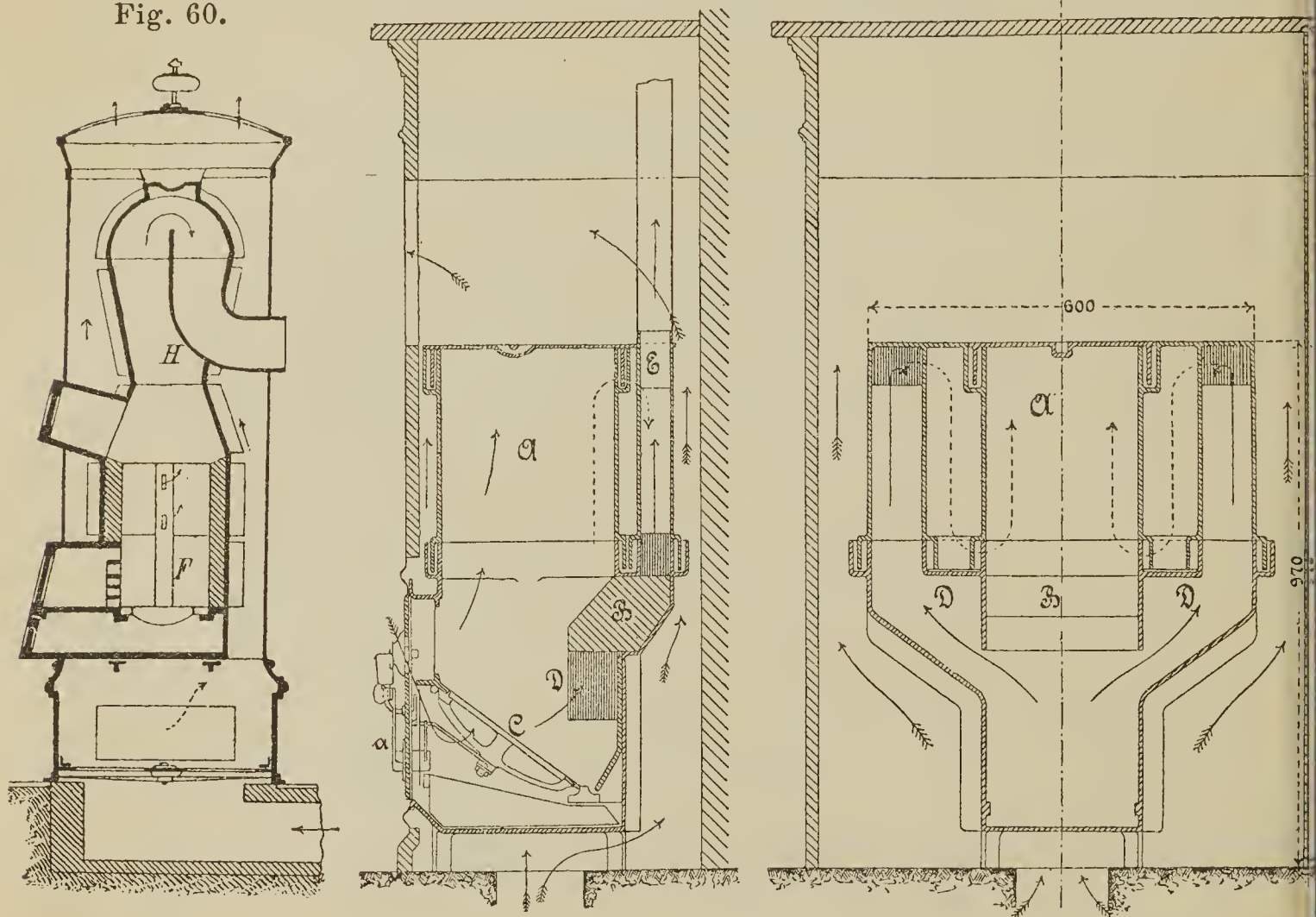
Sollen die eisernen Oefen gleichzeitig Frischluft von Aussen ansaugen, so werden sie mit einem Blechmantel umgeben. Der Mantelofen von Sturm (Fig. 60) zur Vergrößerung der Heizflächen an den Aussenflächen mit Rippen versehen. kleinen Luftkanäle *F* in der Scharmotteausfütterung werden besser fortgelassen; Uebrigen ist der Ofen zweckentsprechend.

Bei dem Ofen von Bourdon für Anthracit oder Koksfeuerung stützt sich die runde Füllschacht *A* (Fig. 61 u. 62) unten auf den Rost *C*, welcher mittels eines Hebel *a* geschüttelt werden kann, um Asche und Schlacke (letztere rechts vom unteren Ra-

Fig. 61.

Fig. 62.

Fig. 60.



des Rostes) niederfallen zu lassen. Die Verbrennungsluft tritt durch ein Ventil, welches an der linken Seite der Fig. 61 über *a* erkennbar und durch den Verlauf eines gefiederten Pfeiles ausgezeichnet ist. Der Rauch entweicht durch zwei unter Stein *B* ausgesparte Oeffnungen *D* in zwei senkrechte Kanäle (Fig. 62) und in die empor, sinkt in zwei anderen senkrechten Kanälen nach unten und entweicht endlich durch die Röhre *E* (Fig. 61) zum Schornstein. Der Unterofen, ausgeschlossen Boden des Aschenfallraumes, Rost und Thür nebst Zubehör, ist im Ganzen gegossen und oben mit Rillen versehen, die mit Sand gefüllt werden, und in welche sich die Ränder des Füllschachtes *A* sowie die sämtlicher Rauchwege, welche mit *A* zusammengegossen sind, einlegen. Der Deckel des Füllschachtes *A* greift mit seinem nach unten gerichteten Rande ebenfalls in eine Sandrinne. Die zu erwärmende Luft bewegt sich nach den gefiederten Pfeilen.

Die Thonöfen werden aus gebrannten Thonkacheln aufgemauert, welche noch von innen noch einen Lehmverputz erhalten. Da die Wärmeübertragung von solchen Thonplatten nur etwa $\frac{1}{3}$ so gross ist als von gusseisernen Platten (S. 70), so müßte

Kachelöfen für gleiche Wärmemengen etwa dreimal so gross sein, als eiserne Oefen. Das ist nicht der Fall, so gehen die Gase mit hoher Temperatur in den Schornstein. (1889, 165).

Versuche, welche Verf. an einem 1,2 m breiten und 3 m hohen Kachelofen mit einem Satzföhrer (J. 1879, 1259), ergaben, dass bei Steinkohlenfeuerung 40 bis 80 Proc. der Wärme in den Schornstein entweichen, dass somit Kachelöfen für die Wärmeabgabe an die Zimmerluft viel ungünstiger sind als Eisenöfen. Dem entsprechend gingen auch die Gase aus Kachelöfen mit durchweg 100° mehr in den Schornstein als aus dem kleinen eisernen Ofen (6), dessen Oberfläche vollständig mit kleinen, vorspringenden Verzierungen bedeckt, für Wärmeabgabe demnach sehr günstig ist. Der Wärmeverlust der Kachelöfen kann allerdings durch guten Verschluss der Thüren gemindert werden; wegen der ungleichen Ausdehnung von Eisen und Thon ist aber ein völliger Verschluss wohl kaum zu erreichen. Wird die Luftzufuhr zum Ofen mit Steinen ausgesetzten eisernen Ofen richtig durch gut schliessende Thüren gehandhabt, so halten sie die Wärme wohl ebenso lange als die Kachelöfen; jedenfalls lassen sie meist weniger Wärme in den Schornstein gehen als diese, sind daher überall da vorzuziehen, wo die Ursache hat, sparsam zu sein.

Feuerluftheizung oder kurzweg Luftheizung unterscheidet sich von gewöhnlichen Ofenheizung wesentlich nur dadurch, dass die Feuerung ausser-, d. h. in der Regel unter den zu heizenden Räumen steht, in welche die den heissen Flächen erwärmte Luft aufsteigt (vgl. J. 1889, 155). Die der Heizung gemachten Vorwürfe der „trockenen Luft“ sind völlig unbegründet (1887, 211).

Wasserheizung. Wie die schematische Fig. 63 zeigt, steigt das im Kessel A erwärmte Wasser im Rohre c bis d auf, wird durch Wärmeabgabe in den Heizkörpern f, die in den zu heizenden Räumen stehen, wieder schwerer und fließt zum Kessel zurück. Bleibt die Leitung an der ersten Stelle bei e offen, so kann kein Dampfüberdruck entstehen und wir haben eine Niederdruckwasserheizung; die Vorrichtung geschlossen, so dass das Wasser auf 180 bis 200° erwärmt wird (Perkins'sche Röhren), so ist es eine Hochdruckwasserheizung. Bei letzterer können zwar die Heizkörper kleiner sein, man hat aber auch die Gefahr einer Explosion¹⁾.

Dampfheizungen arbeiten ebenfalls mit niedrigem Druck (a 0,5 Atm., sogen. Niederdruckdampfheizung) oder hohem Druck (Hochdruckdampfheizung). Bei beiden wird der Dampf in die Heizkörper geleitet, welche in den zu wärmenden Räumen aufgestellt sind, verflüssigt sich hier durch Abgabe seiner latenten (und theilweise auch seiner specifischen) Wärme und das Dampfwasser fließt zum Kessel zurück.

Um den Wärmebedarf eines zu erwärmenden (bez. Kältebedarf eines zu kühlenden) Raumes, sowie die Grösse der Heizflächen zu berechnen, dient die folgende Zusammenstellung der stündlichen Wärmeübertragung für je 1 qm Fläche und 1° Temperaturunterschied nach H. Fischer²⁾ (F) und Redtenbacher (R) für geteilte, dem Freien zugekehrte Wände.

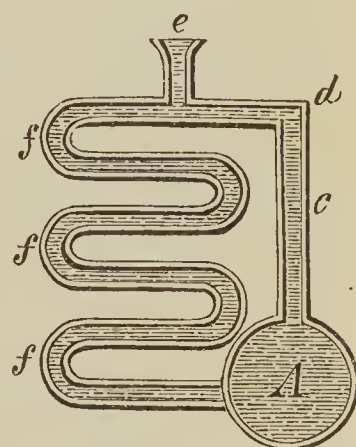


Fig. 63.

1) Noch mag angeführt werden, dass man sich auch des durch die Erdwärme erwärmten Wassers zum Heizen bedient; das warme Wasser artesischer Brunnen wird zum Heizen von Mätschhäusern, Fabriken u. s. w. benutzt, ebenso das Wasser heisser Quellen, so findet z. B. in der katholischen Stadtkirche zu Baden-Baden seit 1867 Warmwasserheizung durch die dortigen, in der Nähe entspringenden Thermalquellen (von 67° Temperatur) statt.

2) Handbuch der Architektur, 4. Bd., 2. Aufl. (Darmstadt 1891), S. 123.

Wandstärke in Metern	Backsteinmauern		Bruchsteinmauern	
	F w	R w	F w	R w
0,27	1,66	—	—	—
0,30	—	1,80	2,45	2,00
0,40	1,27	1,37	2,12	1,63
0,50	—	1,17	1,87	1,36
0,53	1,03	—	—	—
0,60	—	1,00	1,68	1,16
0,66	0,86	—	—	—
0,70	—	0,87	1,52	1,01
0,79	0,74	—	—	—
0,80	—	0,77	1,39	0,90
0,90	—	0,70	1,28	0,81
0,92	0,66	—	—	—
1,00	—	0,63	1,18	0,73

Beiderseitig geputzte Bretterwand	1,5 w
Zimmerdecken	0,5 bis 0,7 „
Fussboden	0,3 „ 0,5 „
Einfache Fenster	5,0 „
Doppelfenster	1,8 „

Stündliche Wärmeüberführung:

Aus Luft oder Rauch durch eine etwa 1 cm dicke Thonplatte in Luft	=
Aus Luft oder Rauch durch eine Wand von Gusseisen	= 10 bis
Aus Luft oder Rauch durch eine eiserne Wand in Wasser und umgekehrt	= 13 „
Aus Wasserdampf durch eine eiserne Wand in Luft	= 11 „
Aus Dampf durch eine metallene Wand in Wasser	= 800 „ 1000
Aus Dampf durch Metallwand in Luft	=

Schlusswort. Alle Sammelheizungen haben den Stubenöfen und Kam gegenüber den grossen Vorzug, dass die Wärmeentwicklung ausserhalb der zu heizenden Räume stattfindet, dass diese daher frei bleiben von Asche, Russ u. dgl. Sie bedürfen ferner eine grosse Arbeitersparung, da für eine grössere Anzahl Zimmer nur eine und zwar unmittelbar neben dem Kohlenraume befindliche Feuerung zu bedienen ist, mit welcher ausserdem viel leichter eine gute Brennstoffausnutzung erzielt wird als bei den gewöhnlichen Stubenöfen. Schliesslich ermöglichen alle Sammelheizungen leichter als Stubenöfen eine ununterbrochene Heizung und somit eine gleichmässige Durchwärmung des Zimmers.

Von den Sammelheizungen ist die Feuerluftheizung am billigsten in der Anwendung einfach zu bedienen und bewirkt bei kräftigem Luftwechsel eine sehr gleichmässige Durchwärmung des Zimmers. Sie ist aber wenig geeignet für die Heizung in weite rechter Richtung weit von einander entfernter Räume, weil die warme Luft möglicherweise senkrecht aufsteigen soll, so dass das Einbauen in bereits vorhandene Häuser zu vielen Schwierigkeiten macht. Nur in solchen Fällen sind Wasser- und Dampfheizungen vorzuziehen.

Erwähnenswerth ist noch die Heizung mit Leuchtgas. Dieselbe ist sehr angenehm, aber theuer. 1 cbm Leuchtgas entwickelt etwa 53 hw (Wasserdampf) als Verbrennungsproduct; vgl. S. 36). Davon können, wie Verf. gezeigt hat (J. 1884) etwa 50 hw ausgenutzt werden. Man rechnet für ein kleineres Zimmer während des ganzen Winters im Durchschnitt täglich 100 hw. Dazu sind 2 cbm Leuchtgas erforderlich, welche in den verschiedenen Orten 24 bis 50 Pfg. kosten, während bei verständiger Sammelheizung (S. 70) für nur 5 bis 7 Pfg. Kohlen gebraucht werden.

Heizung kommt das Eintragen der Kohlen, die vermehrte Arbeit, der unvermeidliche Schmutz mit in Frage, sowie die Schwierigkeit eine gleichmässige Temperatur zu erhalten (während die Heizung mit Leuchtgas keine Hülfe der Dienstboten verlangt und Anwendung mehrerer abstellbarer Flammen sehr leicht, namentlich wenn man in kälteren Jahreszeit einige Flammen auch des Nachts brennen lässt, eine nur inner- 2 bis 3° schwankende, angenehme Wärme erzielt werden kann). Man wird daher eine gute Ofenheizung 6 bis 8 Pfg., für die gewöhnlichen Kachelöfen aber 12 Pfg. rechnen müssen ¹⁾.

Gasfeuerungen. Die Gasfeuerungen unterscheiden sich von den gewöhnlichen Feuerungen wesentlich dadurch, dass die Brennstoffe ²⁾ erst vergast (S. 40), dann verbrannt werden, dass somit die atmosphärische Luft an zwei verschiedenen Stellen zugeführt wird. Die zur Vergasung erforderliche (sogen. primäre) Luft tritt meist durch den Rost in den Brennstoff, die zur Verbrennung des gebildeten Gases erforderliche (sogen. secundäre) Luft tritt erst in den Verbrennungsraum (vgl. S. 74).

Eine Gasfeuerung für Braunkohle zeigen Fig. 64 und 65. Bei dieser Heupel gebauten Feuerung in der Saline Aussee sind die Sudpfannen Z 17,1 m

lang, 7,6 m breit, so dass je eine Heizfläche 130 qm beträgt, für welche 3 Generatoren A mit Rosten T und P nach der Breite der Sudpfanne gleichmässig vertheilt gestellt wurden. Die Regelung der Gasentwicklung geschieht mittels gut wirkender Luftklappen in der Thüre E vor dem Feuerraum D. Der Gasbrennungsapparat, welcher vom Füllschacht A nach eine einfache Gewölbskammer getrennt ist, besteht

Fig. 64.

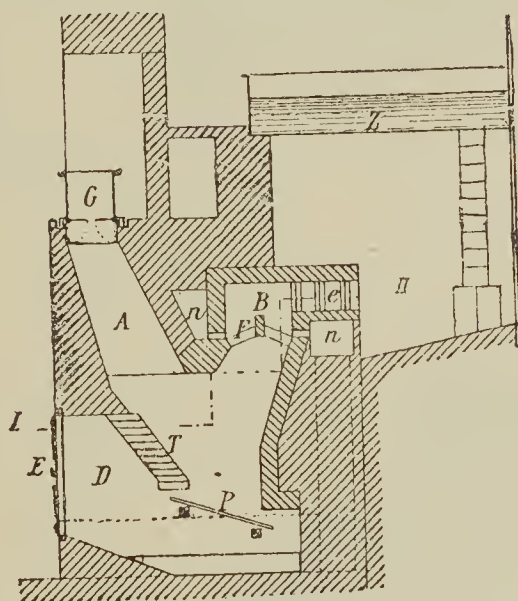
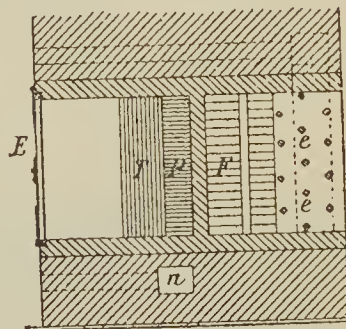


Fig. 65.

Schnitt I-II.



aus einem aus feuerfesten Ziegeln hergestellten, nahezu wagerechten Gitterwerk *F* und dem senkrechten Gitterwerk *e*, zwischen welchen sich der eigentliche Verbrennungsraum *B* befindet und in welchen die in den Seitenwandungen des Generators anbrachten Luftkanäle *n* einmünden. Die im Generator entwickelten Heizgase gehen durch das Gitterwerk *F* in den oben geschlossenen Verbrennungsraum *B*, wo sie mit der aus den Luftkanälen *n* regelbar zuströmenden, in den Ofenwandungen erwärmten Luft vermischt werden und sich dadurch entzünden. Eine ähnliche Feuerung ist auf der Saline Rosenheim (J. 1882, 292; 1883, 305).

Steht der Gaserzeuger oder Generator nicht unmittelbar unter dem Feuerraum, wie B. beim Boetius'schen Generator (Fig. 29 S. 39) oder vielen Retortenöfen (S. 78), ist mit der Gasfeuerung zunächst ein Wärmeverlust verbunden (S. 40), der aber

1) An die Zimmerheizung durch Reibung oder Elektricität ist nicht ernstlich zu denken, da beide — Dampfmaschinen vorausgesetzt — nur 3 bis 5 Proc. der aufgewendeten Wärme nutzbar machen (vgl. J. 1882, 1171; 1884, 1332).

2) Das in einigen Gegenden Nordamerikas dem Boden entströmende Naturgas, welches allerdings eine sehr ausgedehnte Anwendung findet (J. 1887, 87) und die als Nebenproduct erhaltenen Hochofengase (s. Eisen) natürlich ausgenommen.

dadurch wieder ausgeglichen werden kann, dass die Verbrennungsluft, seltener die Vergasungsluft, durch die Abhitze stark vorgewärmt wird.

Die Vorwärmung der Vergasungsluft kann insofern bedenklich werden, als dadurch die Temperatur im Gaserzeuger gesteigert wird, somit auch die Einwirkung Schlacke auf das Mauerwerk ¹⁾. Sie hat ferner nur dann Werth, wenn die Generatoren mit der hohen Temperatur in die Feuerung treten, wenn also Gaserzeuger

Fig. 66.

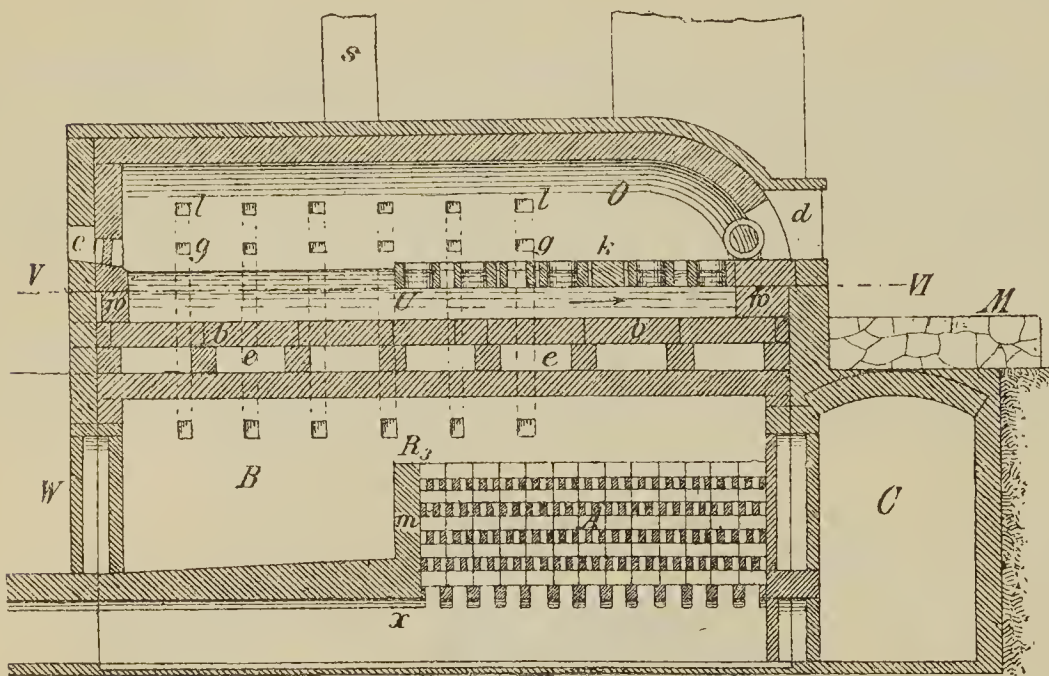
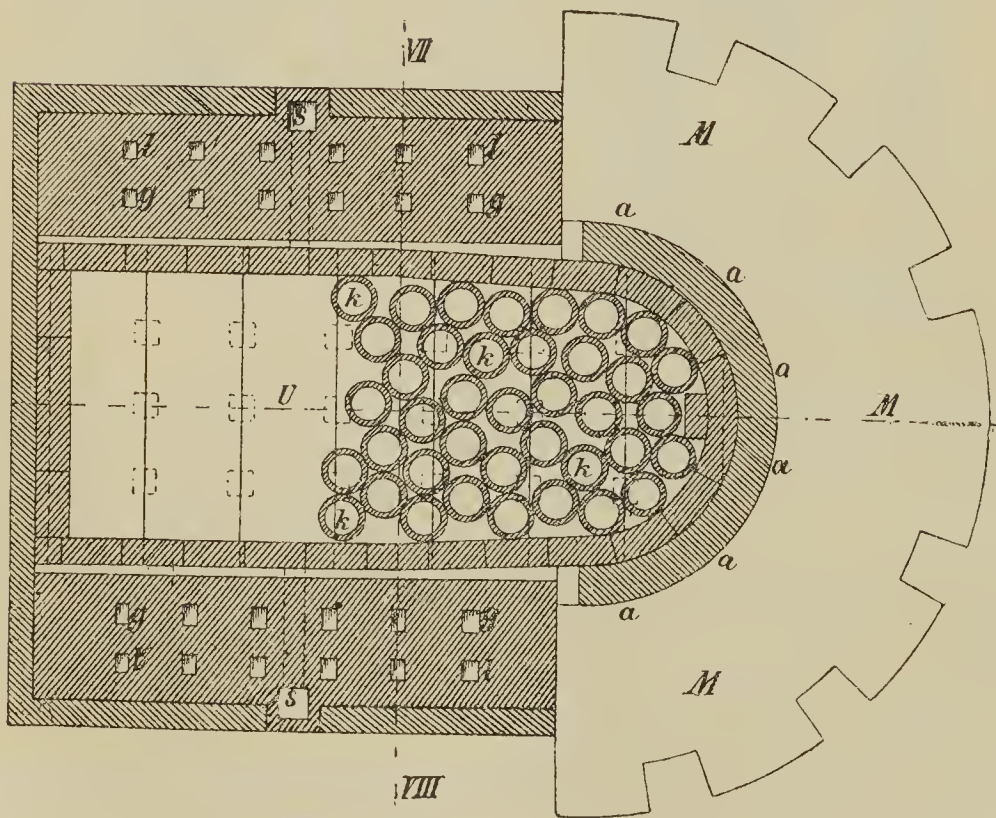


Fig. 67.



und einen Wärmespeicher, Fig. 67 einen Horizontalschnitt nach V-VI durch die Wärmespeicher und Fig. 68 einen Querschnitt nach VII-VIII durch den ganzen Ofen, Fig. 69 den Querschnitt einer Arbeitsstelle. Die vier Wärmespeicher (Regeneratoren) R_1 bis R_4 liegen

1) Hierbei ist auch die Zusammensetzung der Asche zu berücksichtigen; bei einer basischen Schlacke dürfen keine sauren (kieselsäurereichen) Steine, bei saurer Schlacke keine basischen Steine verwendet werden; s. Thon.

Verbrennungsraum
sammengebaut sind, so
wenn die Hitze zur Z
legung von Wasserdam
bez. Kohlensäure verw
det wird (S. 43).

Viel wichtiger
die Vorwärmung d
Verbrennungslu
Dieselbe wird, nach d
Vorgänge von Fr. S
mens, dadurch erzi
dass man die den C
mithoher Temperatur
lassenden Verbrennun
gase durch ein Gitterw
von Steinen (Wär
speicher, Regenerat
führt und dann du
Umkehrung der Zugr
tung durch die glühe
Steinfüllung die V
brennungsluft aufstei
lässt (vgl. auch Fig.
S. 26). Nach dem zwe
Verfahren überträgt
die Wärme der Verbr
nungsgase durch Tr
nungswände auf die
steigende Luft (Fig.
und 74).

Von einem
Wärmespeichern d
ersteren Art versehen
Siemens'schen Gl
schmelzofen zu
Fig. 66 einen Läng
schnitt durch die Wa

neben einander und bilden bei gleicher Länge ein zusammenhängendes Ganze mit Ofen, wodurch der Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung geringer wird als r. Der grössere Theil *A* der Regeneratoren ist mit Scharmottesteinen ausgesetzt, durch die Mauer *m* davon ante kleinere Theil *B*

Dieser der Einlege- zunächst liegende Theil t die mechanisch fort- arten Bestandtheile des atzes auf, so dass die setzten Regeneratoren *A* bleiben; diese sind ens von der Rösche *C* die Theile *B* von den selklappen *W* aus leicht nglich. Die Wanne selbst e ein Ganzes, in Folge n Reparaturen seltener en. In der geschmolze- Glasmasse *U* schwimmen em den Arbeitsstellen *a*

Fig. 68.

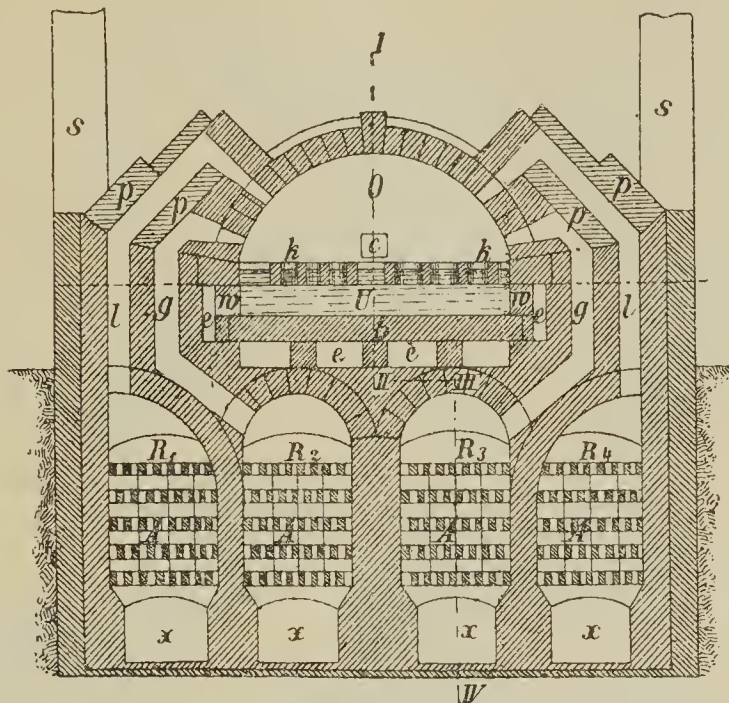
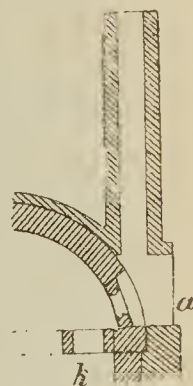


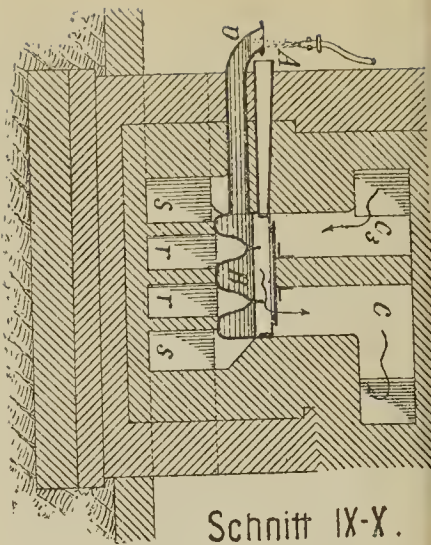
Fig. 69.



Ofens zugewendeten Ende Thonkränze oder Ringe *k*, während durch den oberen *O* des Ofens die Flamme streicht, so dass das Schmelzen des Glases nur von der Fläche aus erfolgt. Der Boden *b* und die Wände *w* der Wanne sind wie früher mit kühlungen *e* umgeben, in denen mittels der Schornsteine *s* eine lebhafte Bewegung der Luft unterhalten wird. Neben Erzielung einer längeren Haltbarkeit des Schmelzmaterials wird dadurch verhindert, dass das Glas durch die Fugen in die unter liegenden Wärmespeicher dringen kann. (S. Glas.)

Angenommen, die Luft trete durch den heissen Wärmespeicher *R*₁ und Kanal *l*, durch die lange Leitung abgekühlte — vgl. S. 40) Generatorgas durch Wärmespeicher *R*₂ und Kanal *g* in den Verbrennungsraum *O*, so entweichen die Verbrennungsgase durch die gegenüberliegenden Kanäle *gl* und Wärmespeicher *R*₃ und *R*₄, um an Scharmottefüllung *A* derselben den grössten Theil der Wärme abzugeben. Sind die Füllungen *A* der Wärmespeicher *R*₁ *R*₂ entsprechend abgekühlt, die von *R*₃ *R*₄ aber in höchster Hitze, so werden die Schieber umgestellt, so dass nun die Luft durch *R*₄, das Gas durch *R*₃ eintreten, während die Verbrennungsgase durch die Wärmespeicher *R*₁ und *R*₂ entweichen, um diese auf die frühere Temperatur zu bringen. Ist dieses geschehen, so wird wieder umgeschaltet u. s. f.

Als Beispiel der zweiten Art von Wärmegewinnung aus den Verbrennungsgasen siehe sich (Fig. 70 bis 74 S. 74 u. 75) die sogen. Münchener Generatoröfen von J. Schilling. Die zur Vergasung der Koks nöthige Luft tritt durch die mit einer regelbaren Oeffnung *A* ein und mischt sich mit den aus dem Kasten *B* aufsteigenden Wasserdämpfen. Das Gasgemisch durchzieht die Kanäle *c* bis *c*₃, erwärmt an den durch die abziehenden Rauchgase geheizten Kanalwänden, tritt unter dem Deckel *D* aus und gelangt durch den Aschenraum *w* in die Brennschicht. Die gebildeten Generatorgase gehen durch den Kanal *F* zum Ofen und treffen in den Brennern *G* mit vorgewärmter Luft zusammen. Die Verbrennungsgase durchziehen den Retortenkanal in der Richtung der Pfeile, verlassen denselben am Ende des Kanales *z* und treten in die Regenerationsanlage. Die heissen Gase gehen durch die Kanäle *o* bis *o*₃, welche zwischen den Kanälen *n* bis *n*₄ für Vorwärmung der Verbrennungsluft liegen, dann



Schnitt III-IV.

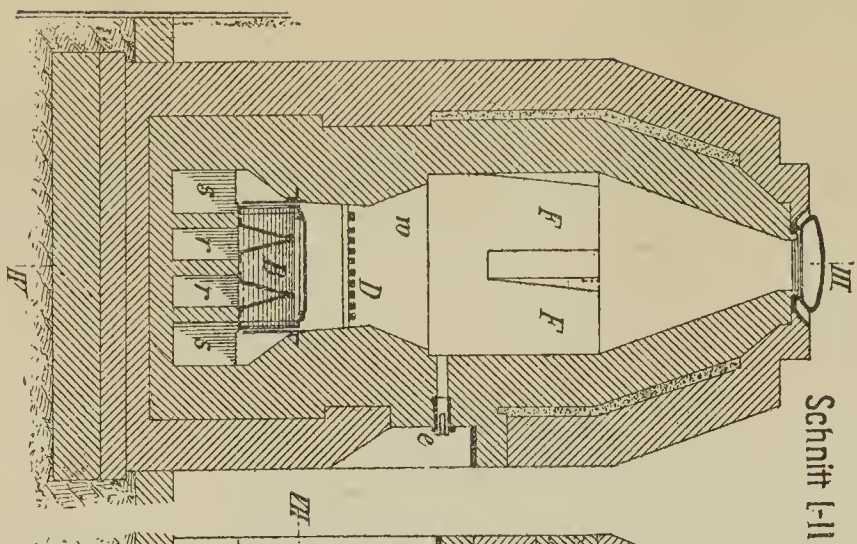


Fig. 71.

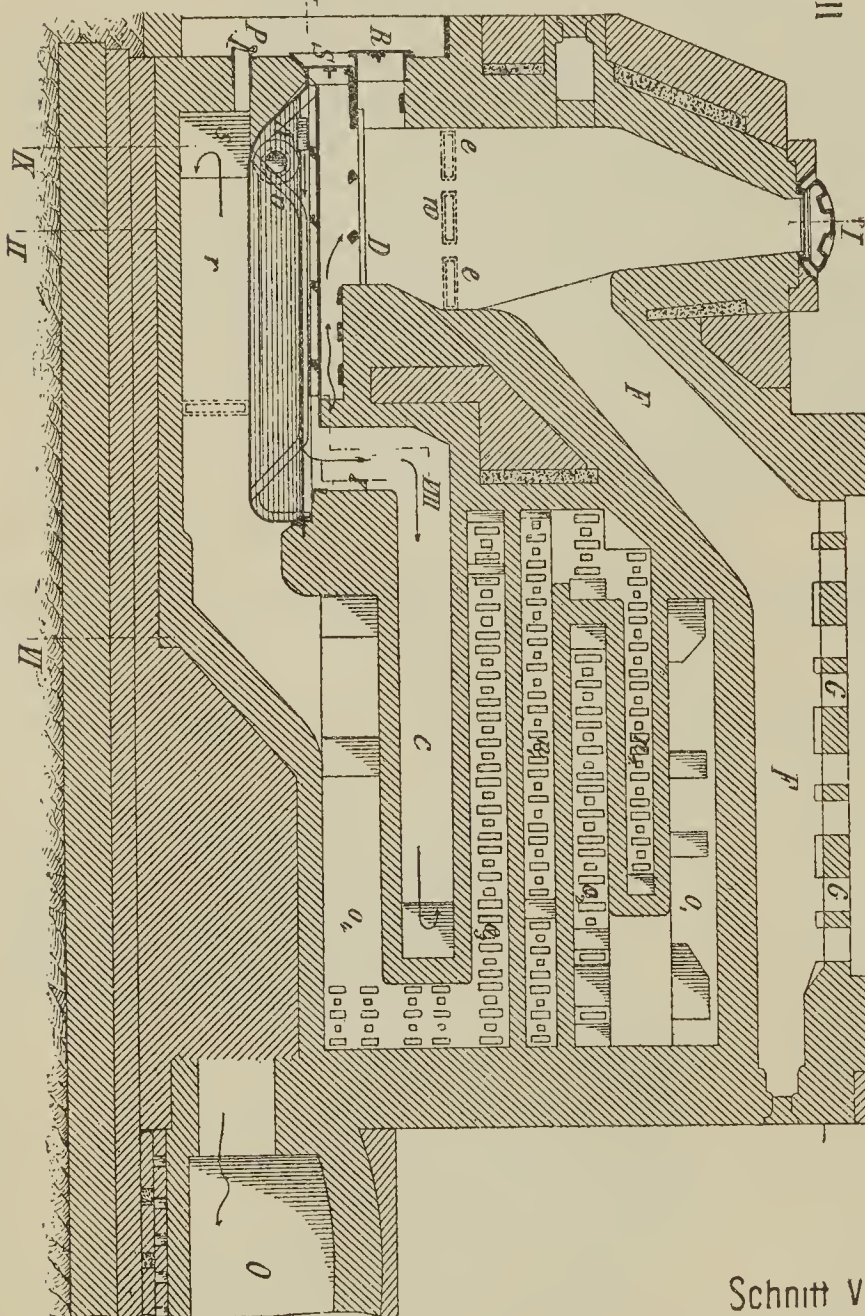


Fig. 72.

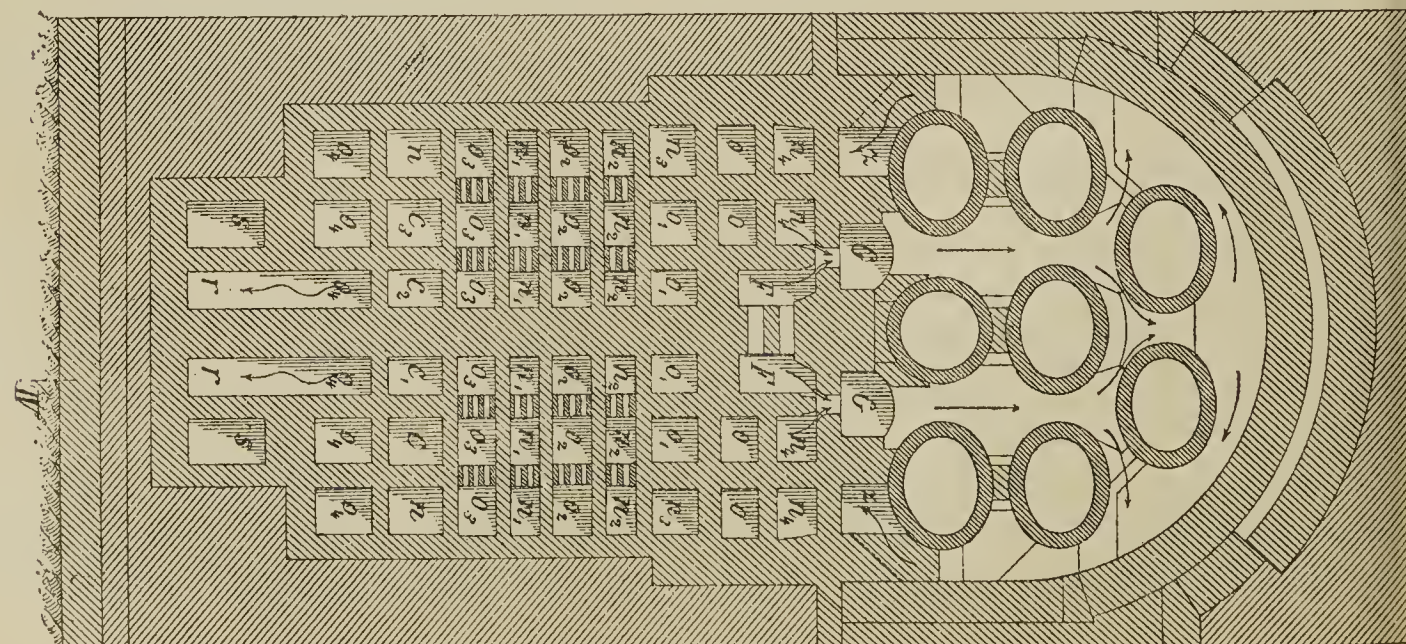
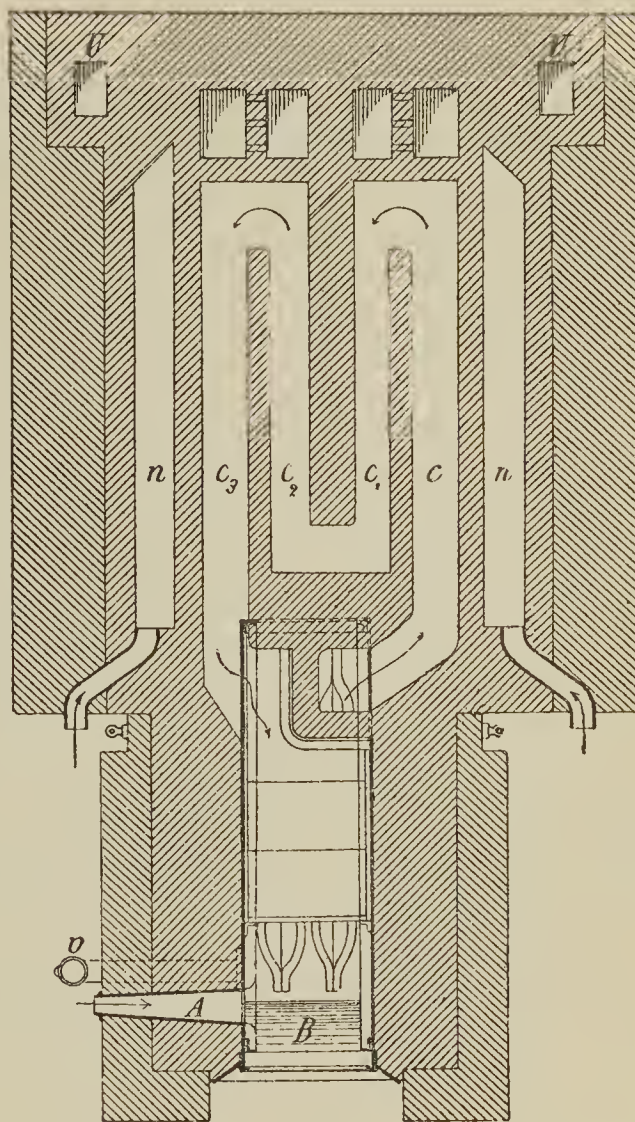


Fig. 73.

Ein Kanal o_4 , durch dessen Wände das nach dem Generator ziehende Gemisch von Gas und Wasserdampf erwärmt wird, treten bei r unter den Wasserkasten B und treten durch s in den Rauchkanal O . Zur rascheren Uebertragung der Wärme aus den Rauchgasen auf die zum Ofen ziehende Luft und zur Erreichung eines festen Aufbaues und sicheren Fugenschlusses der sogen. Regeneration sind die einzelnen Kanäle mit feinen Steinen durchzogen, welche die wärme abgebende Fläche vergrössern. Der Schieber zur Regelung des Schornsteinabflusses befindet sich hinter der Regeneration, hinter dem Ofen, damit der Druckschied in den neben einander liegenden Kanälen möglichst gering gemacht werden kann. Die Heizfläche des Wasserkastens unter dem Generator ist so gewählt, dass die für alle Stunden ausreichende Dampfmenge von 1000 bis 1200 k erzeugt werden kann, um die Schlackenabfuhr völlig zu verhindern. Um die Menge des entwickelten Dampfes reguliren zu können, ist eine stellbare Klappe P vorhanden, durch welche kalte Luft zu den Rauchgasen geleitet werden kann, so die Temperatur derselben entsprechend erniedrigt werden kann. Hat sich bei Verwendung von Koks mit 14 bis 16 Proc. Asche etwa 36 Stunden der Aschenraum w mit Verbrennungsrückständen gefüllt, so werden dieselben in folgender Weise entfernt: Durch die Öffnungen e , welche für gewöhnlich dicht geschlossen sind, werden Eisenstäbe gesteckt, um den im Generator befindlichen Brennstoff zu fangen. Die Verschlussdeckel R und S an der Brust des Ofens werden alsdann abgenommen und die auf dem Rost liegende Asche mit einer Krücke entfernt; alsdann werden sämtliche Putzöffnungen wieder geschlossen. Das im Kasten B verdampfte Wasser wird durch ununterbrochenen Zulauf von v aus ersetzt; ein Ueberlauf führt das überflüssige Wasser ab. Um ferner bei Inbetriebsetzung des Ofens die Regeneration auszuweisen zu können, sind Verbindungskanäle U angebracht, durch welche die Rauchgase vom Ofen direct in den Rauchkanal abgeleitet werden können.

Fig. 74.

Schnitt VII-VIII.



Derartige Oefen sind seit 1881 auf der Gasanstalt München in Betrieb. Bei einer Batterie von 10 Oefen wurde die Menge der destillirten Kohle (Saarkohle mit 10 Proc. Plattenkohle), das Gewicht der Heizung verbrauchten Koks und die erzeugte Gasmenge ermittelt, und zwar einige Monate vor der Inbetriebsetzung im October 1881 und am Schluss des Betriebes im Febr. und März 1882.

Gasausbeute für den Ofen in 24 Stunden	2300 cbm
Kohlen destillirt in 24 Stunden in 8 Retorten	7350 k
Koksverbrauch für jeden Ofen in 24 Stunden	800 „
Gasausbeute auf jede Retorte in 24 Stunden	287 cbm
Gasausbeute für Ofen und Ladung in 4 Stunden	383 „
Gasausbeute auf 100 k Kohlen	31 „
Kohlen destillirt auf 1 Retorte in 24 Stunden	919 k
Kohlen destillirt für Retorte und Ladung	153 „
Koksverbrauch (mit 14 Proc. Asche) auf 100 k destillirte Kohlen .	10,9 „
Koksverbrauch (mit 14 Proc. Asche) auf 100 cbm Gas.	34,8 „

Diese letztere Art der Wärmewiedergewinnung hat den Vorzug vor der erst, dass nicht alle $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunden die Zugrichtung umgestellt zu werden braucht, ist aber darauf zu achten, dass die Scheidewände zwischen den Kanälen für Luft und Verbrennungsgase dicht sind, damit hier keine störenden Mischungen stattfinden.

Die Gasfeuerungen haben sich namentlich bewährt im Hüttenwesen (s. d.), Schmelzen von Glas (s. d.), Brennen von Thon und Cement (s. d.), überhaupt da, wo hohe Hitzegrade erforderlich sind.

Dissociation der Verbrennungsgase. Ueber die in Feuerungen, namentlich in Gasfeuerungen mit Wärmespeichern, erzielbaren Wärmegrade werden die verschiedensten Angaben gemacht; namentlich wird behauptet, dass die Grenze der Hitze nach oben durch die Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes bedingt sei.

Zuerst berechnete Bunsen aus den bei der Explosion von je 18,5 cc Knallgas beobachteten Drucken, dass sowohl beim Kohlenoxydknallgas wie auch beim Wasserstoffknallgas nur $\frac{1}{3}$ des Gemenges sofort verbrennt; beim Sinken der Temperatur sollen sich auch die übrigen $\frac{2}{3}$ verbinden, aber erst bei 1146° der letzte Antheil des Gases verbrennen. (Gasom. S. 325.)

Diese Berechnungen setzen voraus, dass die spec. Wärme von Kohlensäure und Wasserdampf für alle Wärmegrade dieselbe bleibt. Nun haben aber bereits Regnault und Wilmann gezeigt, dass die Eigenwärme der Kohlensäure und anderer zusammengesetzter Gase mit der Temperatur (210°) zunimmt. Nach Mallard und Lechatelier ist die Eigenwärme von Kohlensäure und Wasserdampf bei 2000° etwa zweimal so gross wie bei 200° , für Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd etwa $1\frac{1}{2}$ mal so gross als unter 200° . Auch Berthelot und Vieille bestätigen die Zunahme der Eigenwärme für Kohlensäure und Wasserdampf, so dass diese Berechnungen nicht mehr als Beweise für die Dissociation von Kohlensäure und Wasserdampf gelten können.

Nach Deville zerfällt Wasserdampf bei 2500° völlig in Wasserstoff und Sauerstoff; Langer und V. Meyer wird Kohlenoxyd bei 1700° zum geringen Theile zersetzt $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, Kohlensäure kann aber in Platingefässen auf 1700° erhitzt werden, ohne zu zerfallen. Nach Mallard und Lechatelier's neuen Versuchen ist aber bei der Verbrennungstemperatur des Wasserstoffknallgases in geschlossenem Raume (3480°) keine nennenswerthe Dissociation des Wasserdampfes zu bemerken. Kohlensäure zeigte bis 2000° keine Spur einer Zersetzung; erst bei der Verbrennungstemperatur des Kohlenoxydknallgases (3200°) zersetzt sich etwa 30 Proc. Kohlensäure.

Für die industriellen Feuerungsanlagen ist somit dieser Zerfall der Verbrennungsgase von nennenswerther Bedeutung. Selbst wo es sich um ausnahmsweise hohe Temperaturen handelt, z. B. beim Schmelzen von Platin (1780°), beträgt die Dissociation höchstens wenige Proc. Bevor daher die Grösse dieses Zerfalles unter verschiedenen Verhältnissen genau festgestellt werden kann, braucht sie für praktische Zwecke kaum irgendwie in Betracht gezogen zu werden. Auch eine einigermaassen zutreffende Berechnung der Verbrennungstemperaturen ist leider so nicht ausführbar, als nicht die spec. Wärmen der bezüglichen Dämpfe, sowie die etwa mögliche Dissociation genau bekannt sind. An eine unmittelbare Bestimmung der Verbrennungstemperaturen ist bekanntlich gar nicht zu denken (J. 1887, 167).

Freie Flammenentfaltung. Friedr. Siemens behauptet, zur Verbrennung von Gasen mit Luft seien grosse Räume erforderlich, jede Berührung des Gasgemisches mit festen Körpern störe die Verbrennung. Die entwickelte Wärme wird von der leuchtenden Flamme nur durch Strahlung auf die zu erhitzenden Körper übertragen werden (vgl. J. 1889, 126).

Diese Behauptung ist unrichtig, da feste Körper die Verbrennung nur dann stören, wenn sie die Flamme abkühlen, während glühende, feste Körper nicht stören, wie die tägliche Erfahrung bei Ziegelöfen u. dgl. zeigt (vgl. J. 1889, 128).

Es ist ferner unrichtig, dass die Wärmeübertragung nur durch die Flammenstrahlung stattfindet. Nach Helmholtz (J. 1890, 195) werden beim Verbrennen in 6 mm dicker Flamme nur 10 Proc. der gesamten Verbrennungswärme in Strahlung umgesetzt (Mittelwerthe):

	Hell Proc.	Entleuchtet Proc.
Wasserstoff		3,61
Kohlenoxyd		8,74
Methan	6,17	5,15
Aethylen	11,5	5,12
Leuchtgas	8,5	5,12
Erdöl	18,2	—

Besonders beachtenswerth ist das hohe Strahlungsvermögen des Kohlenoxydes, welches noch viel mehr ist, als das der leuchtenden Leuchtgasflamme. Nichtleuchtende Kohlenwasserstoffflammen strahlen nur 5,1 Proc. ihres Brennwerthes in Strahlung um. Bei nichtleuchtenden Flammen steigt das Strahlungsvermögen mit dem Durchmesser der Flamme.

Zu berücksichtigen ist, dass Gase ihre eigenen Strahlen zurückhalten. Nach Rosetti ist eine Leuchtgasflamme von 1 m Dicke für ihre eigenen Strahlen undurchlässig. Nach Tyndall'schen Versuchen über das Absorptionsvermögen der Kohlensäure für die Strahlen einer Kohlenoxydflamme kann in den mehrere Meter weiten Oefen so gut wie keine Strahlung von einer Seite des Flammenraumes zur anderen gelangen.

Viel bedeutender ist die Strahlung des glühenden Gewölbes. Angenommen für einen Glasofen das Ofengewölbe und das Glas strahlte nur wie blankes Platin¹⁾, also nach Weber 6mal schlechter als ein schwarzer Körper; dann ist der Absorptionscoefficient $\frac{1}{6}$ oder Gewölbe und Glas reflectiren $\frac{5}{6}$ der zugestrahlten Wärme. Nun sei das Gewölbe auf 1300° erwärmt, d. h. um 100° höher als die durch das Schmelzgut auf 1200° gehaltene Masse. In diesem Fall strahlt 1 qc des Gewölbes etwa 0,8 w mehr als 1 qc des Glases. Wenn man nach Helmholtz ϵ_1 die Strahlung des Gewölbes, ϵ_2 die der Glasfläche für 1 qc, in eine Betrachtung der Hin- und Herstrahlungen und Reflexionen, dass das Glas für 1 qc nur $\frac{1}{6}$ die Wärme:

$$\frac{a (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{1 - (1 - a)^2} \text{ also } \frac{\frac{1}{6} \cdot 0,8}{1 - \frac{25}{36}} w = 0,43 w$$

Die ganze Glasfläche von 65 qm nimmt auf: $65 \cdot 10\,000 \cdot 0,43 = 280\,000 w$. Das ist aber viel mehr, als zur Schmelzung des Glases verbraucht werden kann. Hätte man das Strahlungsvermögen eines schwarzen Körpers angenommen, so würde man sogar 3,1 Millionen w als Strahlung zur Glasfläche erhalten, also 7mal mehr als überhaupt die verfügbare Verbrennungswärme beträgt, d. h. eine Ueberwärmung von 100° wäre dann überhaupt unmöglich und eine Ueberwärmung von 6° würde schon genügen, um die Schmelzwärme zu liefern. Die wirklichen Strahlungsvermögen von Glas und Gewölbe liegen wahrscheinlich etwa in der Mitte zwischen beiden Annahmen. Es zeigt das Beispiel, mit wie ungeheuren Beträgen von Strahlung in jenen hohen Temperaturen und bei so grossen Flächen eine verhältnissmässig kleine Ueberhitzung des Ofengewölbes in die Rechnung eingeht. So viel ist sicher, dass für einen in den Ofen gebrachten Körper die Strahlung des Gewölbes viel wesentlicher in Betracht kommt, als die der Flamme. Denn aus der Strahlung der Wand schneidet die Flamme nur die Kohlensäure heraus und sendet dafür selbst welche aus, zwar wahrscheinlich mehr, als sie absorbirt. Aber im Ganzen muss dieser Theil doch klein sein gegen das continuirliche Energiespectrum der Strahlung.

Leuchtgas.

Geschichte. Schon in den Jahren 1727 bis 1739 beobachteten Clayton und Hales das Entweichen von Gas beim Erhitzen von Steinkohlen; später (1767) zeigte der Bischof von Llandaff, dass sich die brennbare Luft durch Röhren überall hinleiten lasse; Professor Lavoisier in Würzburg benutzte schon im J. 1786 aus Knochen erzeugtes Gas zur Beleuchtung im Garten des Juliushospitals befindlichen Laboratoriums. Ungefähr um die nämliche Zeit stellte Dundonald auf seinem Landsitze Culross-Abtei Versuche zur Anwendung des Kohlenoxydgases an. Bei Gewinnung von Steinkohlentheer als Nebenproduct der Koksbereitung liess die Arbeiter in die Kühlvorlage, in welcher sich der Theer absetzt, eiserne Röhren einstecken und pflegten das aus diesen Röhren entweichende Gas des Nachts anzuzünden und die Wärme des Gases zur Beleuchtung zu benutzen. 1792 beleuchtete Murdoch sein Haus und

¹⁾ Es strahlt 1 qc Platin nach Weber:

bei 800°	0,164 w
„ 900°	0,279 „
„ 1000°	0,465 „
„ 1100°	0,771 „
„ 1200°	1,27 „
„ 1300°	2,09 „
„ 1400°	3,42 „
„ 1500°	7,00 „

Für eine schwarze Fläche dagegen — nämlich Platin mit Kupferoxydul bedeckt — ist die Strahlung ungefähr 6mal grösser.

seine Werkstätte zu Redruth in Cornwall mit aus Steinkohlen erhaltenem Gase. Le erleuchtete 1801 mit einem aus Holz gewonnenen Gase seine Wohnung nebst Garten. Die Gasbeleuchtung im Grossen wurde 1802 von Murdoch in der Maschinenfabrik von Watt, Bolton in Soho foundry bei Birmingham und 1804 in einer Spinnerei zu Manchester ausgeführt. Anfangs wurde die neue Beleuchtungsart nur in Fabriken und ähnlichen Anlagen angewendet. Im J. 1812 wurden Londons Strassen mit Gas beleuchtet. Im J. 1824 wurde in Hannover die Gasbeleuchtung eingeführt, dann folgten die anderen Städte des Festlandes. — Das auf Vors Pettenkofer's in München und einigen anderen süddeutschen Städten eingeführte Leuchtgas aus Holz ist durch Steinkohlengas verdrängt. — Für kleinere Anlagen ist das Oelgas wie

Leuchtgas aus Steinkohlen. Steinkohlen werden in Retorten, wie früher aus Eisen, jetzt aus Scharmotte hergestellt werden, auf Weissglut erhitzt, wodurch entgast (S. 34). Zur Feuerung werden die Entgasungsrückstände (Gaschlacke) verwendet, welche früher allgemein auf gewöhnlichen Rosten verbrannt wurden. Vor etwa 20 Jahren sind diese Feuerungen verbessert, so dass der Brennstoffverbrauch etwa die Hälfte ermässigt ist.

Bei der Rostfeuerung, oder besser Halbgasfeuerung, von J. Hassel und M. Vacherot werden die Brennstoffe durch die mit luftdicht schliessender Thür (Fig. 75 bis 77) versehene Oeffnung *B* auf den Rost *A* gebracht. Schlacke und Asche werden durch die ebenfalls luftdicht schliessende Thür *E* entfernt. Sind beide Thür geschlossen, so tritt die Verbrennungsluft, durch Schieber *F* geregelt, rechts und links bei *G* in den Ofen ein, durchstreicht die Kanäle *H* in der Richtung der Pfeile, gelangt durch die Schlitz *J* von rechts und links unter den Rost. Wo es die Verhältnisse gestatten, kann die Luft auch unter den Rauchkanälen *M* und *N* eingeführt

Fig. 75.

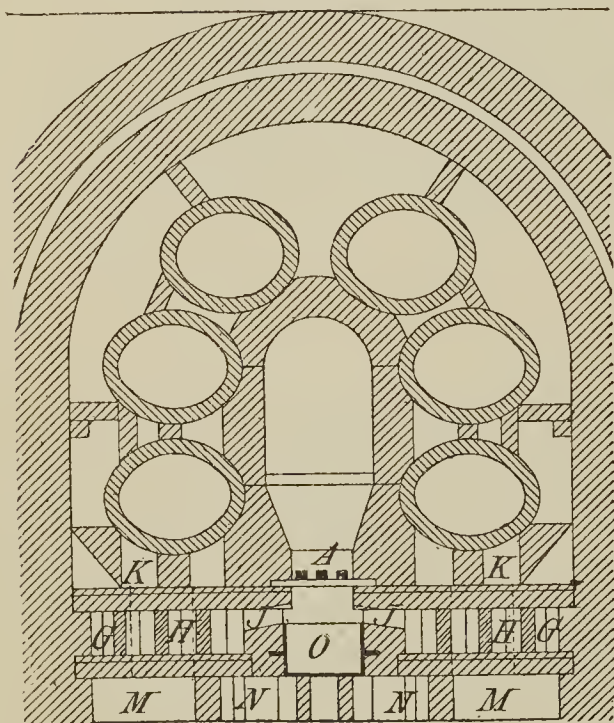
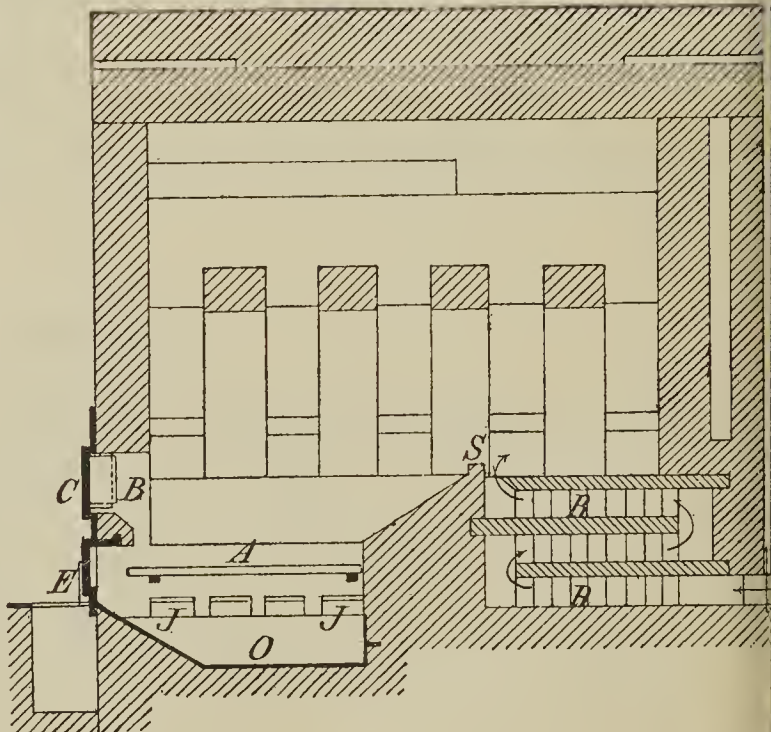


Fig. 76.



von da nach den Kanälen *H* geleitet werden. Die Verbrennungsgase gehen, nachdem sie den Ofen gleichmässig durchstrichen haben, in dem Rauchkanale *K* von vorn nach hinten, in *L* nach unten, in *M* von hinten nach vorn und in *N* von vorn nach hinten in die Schornsteinkanäle. Auf diesem Wege geben die abgehenden Rauchgase einen grossen Theil ihrer Wärme sowohl an die durch die Luftkanäle *H* strömende Verbrennungsluft als zur Verdampfung des Wassers in den unter dem Roste befindlichen Kasten, welcher mit Wasser gefüllt ist. Da der Brennstoff in einer hohen Schicht auf dem Roste gebracht und auch in solcher erhalten wird, so tritt eine vollständige Verbrennung ein; es soll sich vielmehr ein nennenswerther Procentsatz Kohlenoxyd bilden, zu dessen Verbrennung eine weitere Zuführung von Luft nöthig ist. Diese sogen. secundäre

Verbrennungsluft tritt auf der Rückseite des Ofens bei *P* ein, woselbst die Zuströmung der Luft durch den Schieber *Q* zu regeln ist; dieselbe durchströmt in der Richtung der Pfeile die Luftkanäle *R* und gelangt durch den Schlitz *S* zu dem vom Verbrennungskommenden Gase. Die Erwärmung der Kanäle *R* erfolgt durch die Ausstrahlung des sie umgebenden Mauerwerkes. Die Kanäle *H* können auch mit den Kanälen *R* art verbunden werden, dass die Luft erst die Kanäle *H* durchstreichen muss, ehe sie die Kanäle *R* gelangt.

Bei dem mit Gasfeuerung versehenen Retortenofen von Stedman, wie die Fig. 78 und 79 andeuten, die Verbrennungsgase von *A* bis *E*, bez. *a* bis *e*, nach unten zum Schornstein. Die Verbrennungsgasluft tritt beiderseits

Fig. 77.

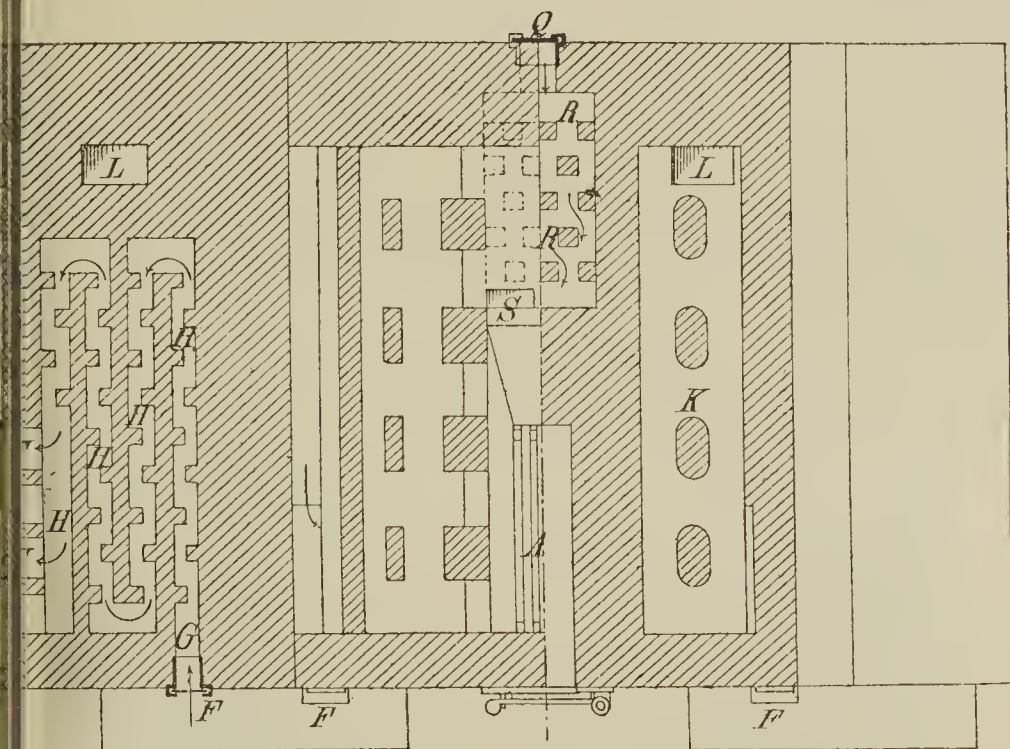
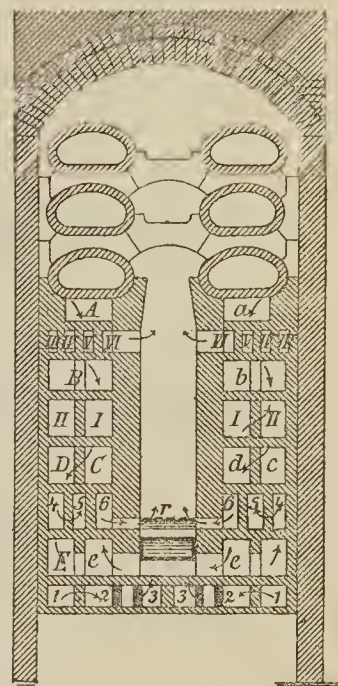


Fig. 78.



ein, durchzieht die Kanäle 1 bis 6 und tritt bei *r* in die Koksschicht. Die Verbrennungsluft tritt bei *I* ein, geht durch Kanäle *II* bis *V* und trifft bei *VI* auf die Generatorgase. (Vgl. J. 1880, 878; 1882, 1106.)

Bewährt haben sich ferner die Oefen von Liegel (J. 1882, 1104; 1883, 1263) und Klönne (J. 1883, 1263; 1884, 1287), welche den Generator ebenfalls in den Ofen einbauen.

Die Oefen von Hasse und Didier (J. 1886, 1127) haben viel Aehnlichkeit mit den Münchener Oefen (S. 74). Die bei *P* (Fig. 80 und 81 S. 80) eintretende Verbrennungsluft wird in Kanälen des Mauerwerkes des ausserhalb des Ofens liegenden Generators vorgewärmt. Die bei *S* eintretende Verbrennungsluft steigt in den Kanälen des Ofens auf, während die Verbrennungsgase aus dem Ofen durch die Kanäle *CO₂* nach unten zum Schornstein gehen, dabei auch die zur Entwicklung von Wasserdampf im Gefässe *D* erforderliche Wärme geben. Der Dampf tritt unter den Rost des Generators.

Die Generatorgase aus zwei Oefen nach Hasse und Didier (I, II) und einem dritten Ofen (III) hatten nach Versuchen des Verf. (J. 1885, 1266) im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Kohlensäure . . .	6,05	6,30	8,61
Kohlenoxyd . . .	25,82	27,54	22,40
Methan . . .	0,65	0,50	0,90
Wasserstoff . . .	9,42	11,04	14,22
Stickstoff . . .	58,06	54,62	53,87
	100,00	100,00	100,00

1 k Koks mit 93 Proc. Kohlenstoff gibt demnach cbm :

	I	II	III
Kohlenoxyd . . .	1,37	1,38	1,21
Methan . . .	0,03	0,03	0,05
Wasserstoff . . .	0,50	0,55	0,77
Kohlensäure . . .	0,32	0,32	0,46
Stickstoff . . .	3,08	2,74	2,91
	5,30	5,02	5,40

Der Brennwerth dieser Generatorgase ist somit nicht erheblich verschieden, wenngleich Münchener Ofen (S. 74) mehr Wasser zersetzt wird. Die Untersuchung der Verbrennung ergab im Durchschnitte:

	I	II	III
Kohlensäure . . .	17,5	17,9	18,0
Kohlenoxyd . . .	Spur	0	Spur
Sauerstoff . . .	2,5	2,4	1,9
Stickstoff . . .	80,0	79,7	80,1
Temperatur unten .	590°	610°	398°
„ oben .	710°	725°	520°

Dass die Gase die Regeneration des Münchener Ofens nur mit 400° verlassen, erklär aus der Art des Wassergefäßes, gegenüber dem geschlossenen Verdunstungsgefäße

Fig. 79.

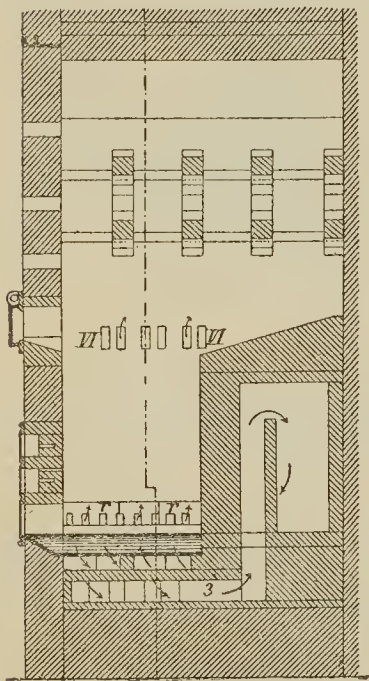


Fig. 80.

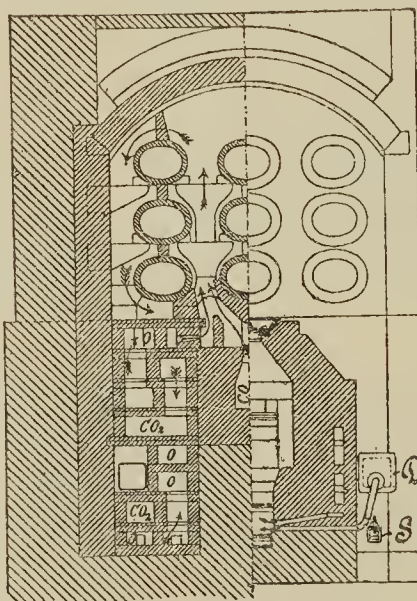
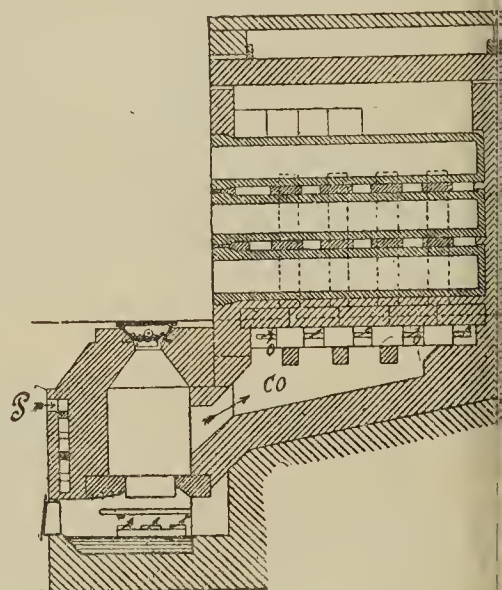


Fig. 81.



Hasse-Didier'schen Generator. In allen Fällen nehmen die Gase von dem Ende der Generation unter dem Ofen bis da, wo der Schornstein oben auf dem Ofen herausragt, erhebliche Wärmemengen auf, so dass es vortheilhafter sein würde, die Abzugskanäle seitlich aussen des Ofens zu legen.

Während die gewöhnlichen Rostfeuerungen auf je 100 k Kohlen 20 bis 30 k Koks erfordern, genügen für die Generatorgasfeuerungen 10 bis 12 k Koks.

Der Leuchtgasofen mit schief liegenden Retorten von A. Coze auf der Gasanstalt in Rheims in folgender Ausführung im Betriebe. In jedem Ofen liegen 9 Retorten *r* (Fig. 82 u. 83) unter einem Winkel von 30°, so dass die aus den Retortenwagen von oben eingeschütteten Kohlen gleichmässig herunterrutschen, ohne den unteren Theil der Retorten ganz zu füllen. Nach der Entgasung wird der Koks leicht durch die unteren Oeffnungen entfernt. Das in Generatoren *G* erzeugte Generatorgas tritt durch die in Wärmesparern (Regeneratoren) *R* erhitzten Verbrennungsluft aus 15 Breitenöffnungen *e*, welche in 15 Reihen stehen, in den Ofen, die Verbrennungsgase umspülen die auf lothrechten Stützen ruhenden Retorten und entweichen nach unten durch

Wassersparer zum Schornstein. — Ein Doppelofen mit 18 Retorten liefert in 24 Stunden 8 t Kohlen (für Retorte und Ladung 166 k) 5400 cbm Leuchtgas. Zur Unter-
 ung sind für 100 k

Fig. 82.

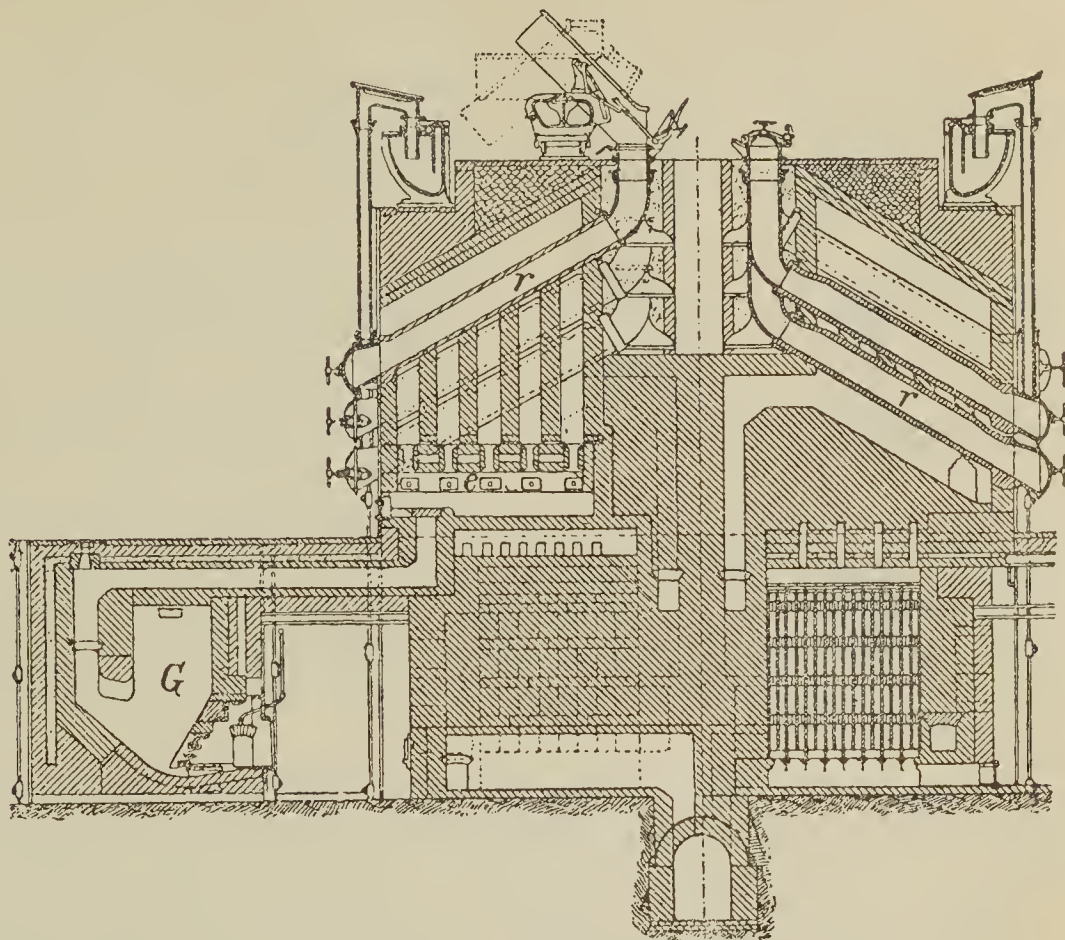
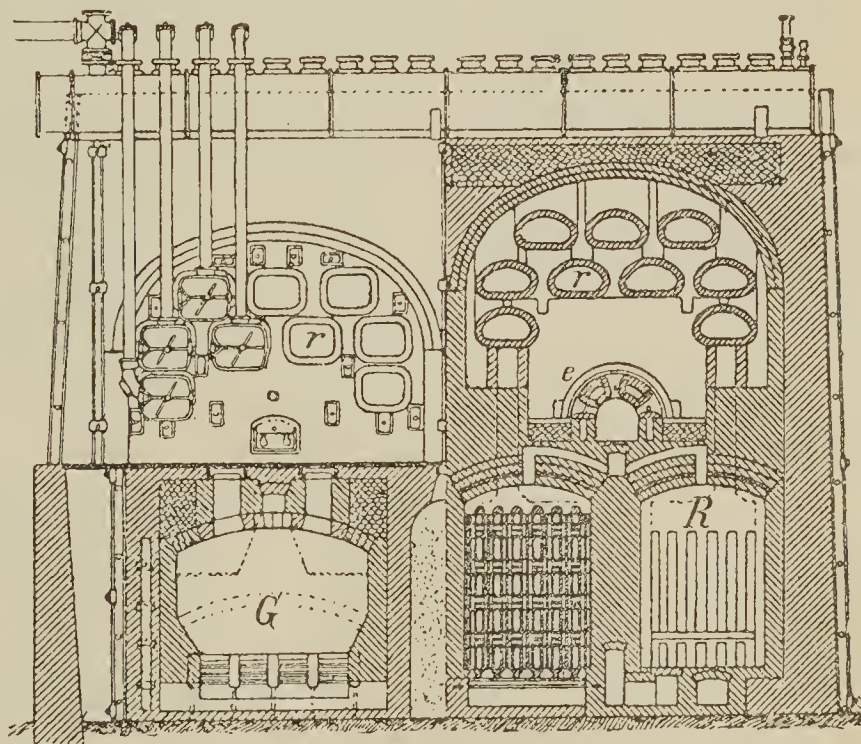


Fig. 83.



Theervergasung. Bäcker
 ehlt, Theer mit Koksabfallgemischt

Retorten zu bringen (J. 1888, 86; 1889, 52; 1895, 50). Dinsmore führt das eben-
 dete Gas durch eine glühende Retorte, um den beigemischten Theer zu vergasen. Die
 chten über die praktische Brauchbarkeit dieses Verfahrens sind sehr verschieden²⁾.

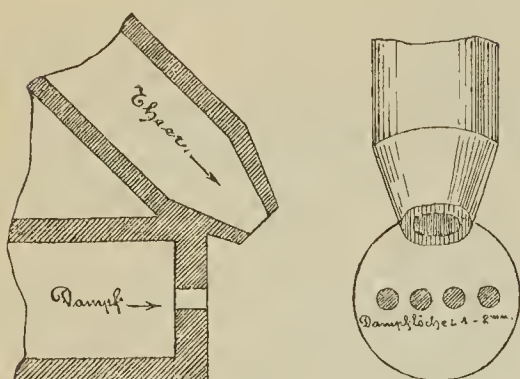
1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1899).

2) Vgl. J. 1888, 82; 1889, 53; 1890, 109.

Fischer, Handbuch. 15. Aufl.

Theerfeuerung. Bei niedrigen Theerpreisen ¹⁾ ist es für manche Gasanstalt vortheilhaft, den Theer zu verbrennen. Der Theer hat einen Brennwerth von 8 bis 9000 w und wird durch Pressluft oder Dampf fein zerstäubt in die Feuerung

Fig. 84.



geblasen. Der Körting'sche Zerstäuber (Fig. 84) lässt z. B. den Dampf aus 4 Löchern von 1 mm Durchmesser ausströmen. Bei 3 Atm. Spannung lassen diese Löcher stündlich 5,4 k Dampf durch, um 30 k Theer zu zerstäuben.

Beim Austritt aus den Löchern nimmt der Dampf Temperatur von 100° an, wird nun auf die Ofentemperatur erhitzt, gibt wieder Wärme an die Retorten ab und lässt den Ofen mit etwa 1000°. Er verursacht also einen Wärmeverlust, welcher der Temperaturerhöhung des Dampfes von 100° auf 1000°, also von 900° entspricht. Dampf hat eine spec. Wärme von 0,475, d. h. um 1° Dampf um 1° zu erwärmen, sind 0,475 w erforderlich.

5,4 k um 900° zu erwärmen, sind also $5,4 \times 900 \times 0,475$ erforderlich = 2308,5 w. Erwärmt werden in dieser Zeit von den verbrannten 30 k Theer etwa 260 000 w. Durch den Dampf gehen davon also noch nicht 0,9 Proc. verloren. Auf der Gasanstalt in Hannover wurden mit 13,5 k Theer 100 k Kohle entgast. — Zuweilen lässt man den Theer auch in den Gaseinflüssen einfließen. Augenblicklich (1898) wird das Verfahren der Theerpreise wegen wohl nirgends angewandt.

Rohgas. Wie bereits S. 32 angegeben, ist die Zusammensetzung der Gase nach der Erhitzen der Steinkohlen erhaltenen flüchtigen Stoffe ungemein wechselnd, je nach der Höhe und Dauer der Erhitzung (S. 33) und der Beschaffenheit ²⁾ der Kohlen.

Die Pariser Gasgesellschaft (J. 1887, 98) hat auf dem Gaswerke zu La Villette mit 59 verschiedenen Gaskohlen Destillationsversuche ausgeführt, über welche Deville (J. 1889, 30) berichtet. Sämmtliche Kohlensorten wurden in 5 Klassen getheilt von folgender Elementarzusammensetzung:

Typen	I	II	III	IV	V
Kohlenstoff	78,47	78,48	76,85	72,93	67,7
Wasserstoff	4,49	4,85	4,83	4,84	4,4
Sauerstoff und Stickstoff	5,83	6,91	7,80	9,71	10,0
Hygroskopisches Wasser	2,17	2,70	3,31	4,34	6,3
Asche	9,04	7,06	7,21	8,18	10,0
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Gehalt der Rohkohle an Kohlensubstanz (nach Abzug von Wasser und Asche):	88,79	90,24	89,48	87,48	83,3
Zusammensetzung der Kohlensubstanz:					
Kohlenstoff	88,38	86,97	85,89	83,37	81,1
Wasserstoff	5,06	5,37	5,40	5,53	5,5
Sauerstoff	5,56	6,66	7,71	10,10	11,1
Stickstoff (angenommen)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,0
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Verkokungsprobe der Rohkohle:					
Flüchtige Bestandtheile	26,82	31,59	33,80	37,34	39,9
Koks	73,18	68,41	66,20	62,66	60,1

1) 100 k Theer kosteten im J. 1883 5,5 bis 6 Mark, dann etwa 2 Mark (vgl. J. 1886, 1887, 205).

2) Krämer (J. 1887, 113) glaubt, die Steinkohlen seien Anhydride hochcondensirter Glycole und Glycolsäuren und deren Oxy- und Amidoabkömmlinge.

Berechnet man das Wasser, welches dem Sauerstoffgehalt der Kohlensubstanz entspricht, fallen die obigen flüchtigen Bestandtheile auf asche- und wasserfreie Substanz bezogen in:

	I	II	III	IV	V
anetes Wasser	6,25	7,49	8,67	11,36	13,16
flüchtige Kohlenstoffverbindungen . .	23,23	26,39	27,75	29,30	30,83
	29,48	33,88	36,42	40,66	43,99
Schwefelgehalt ergab sich zu . . .	0,77	1,06	1,18	1,02	1,04

Mit dem Sauerstoff nimmt das hygroskopische Wasser und die Menge der flüchtigen Bestandtheile zu. Im Folgenden sind die Resultate der Destillation obiger Kohlentypen zusammengestellt.

	I	II	III	IV	V
	cbm	cbm	cbm	cbm	cbm
aus 100 k Kohle	30,13	31,01	30,64	29,72	27,44
„ 100 „ flüchtigen Bestandtheilen der Kohlen-Substanz	33,13	33,37	33,07	32,59	30,75

Gasproduction in den einzelnen Destillationsperioden:

des gesammten produ- cirten Gases:					
er 1. Stunde	24,9	25,0	24,7	24,1	23,4
„ 2. „	29,9	28,4	29,2	29,6	26,9
„ 3. „	28,8	28,6	29,8	29,4	29,0
„ 4. „	16,4	18,0	16,3	16,9	20,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
temperatur des Ofens ¹⁾ . . .	1326,7°	1328,3°	1312,3°	1282,3°	1222,6°

Zusammensetzung und Leuchtkraft des Gases:

nsäure	1,47	1,58	1,72	2,79	3,13
noxyd	6,68	7,19	8,21	9,86	11,93
erstoff	54,21	52,79	50,10	45,45	42,26
gas und Stickstoff . . .	34,37	34,43	35,03	36,42	37,14
stische Kohlenwasserstoffe	0,79 { 3,27	0,99 { 4,01	0,96 { 4,94	1,04 { 5,48	0,88 { 5,54
ere Kohlenwasserstoffe ²⁾ .	2,48 {	3,02 {	3,98 {	4,44 {	4,66 {
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
stische Kohlenwasserstoffe für 1 cbm Gas	29,67	37,02	35,96	38,94	33,02
Gewicht des Gases . . .	0,352	0,376	0,399	0,441	0,482
verbrauch für 1 Carcel Liter menge (Carcel) aus 100 k le	132,1	111,7	103,8	102,1	101,8
	227	278	295	291	269

Bei der Gasentwicklung in den einzelnen Destillationsperioden zeigt sich bei den ver-
enen Typen kein grosser Unterschied. Dagegen spricht sich in der Zusammensetzung des
der Einfluss des Sauerstoffes deutlich aus, da bei wachsendem Sauerstoff eine Zunahme
ohlensäure und Kohlenoxyd, eine Abnahme von Wasserstoff und eine Zunahme von

¹⁾ Mit Calorimeter bestimmt. Die Grade entsprechen nicht absolut denen des Luft-
ometers, sondern dienen nur zum gegenseitigen Vergleich.

²⁾ Unter „schwere Kohlenwasserstoffe“ sind stets die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der
ihe verstanden.

Sumpfgas stattfindet. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe hingegen bleiben auffallend gering, während die schweren Kohlenwasserstoffe zunehmen. Die Leuchtkraft nimmt mit dem Sauerstoffgehalt zu, jedoch durchaus nicht proportional dem Gehalt des Gases an Kohlenwasserstoffen. Umstand, der wahrscheinlich der gleichzeitigen Zunahme an Kohlensäure zuzuschreiben ist. Der Verlust an Leuchtkraft durch Kohlensäure ergab sich aus einer Reihe von Versuchen als proportional dem Gehalt des Gases an Kohlensäure und zwar zu 2,73 Proc. für 1 Proc. Kohlensäure im Gas. Für den Stickstoff ergab sich ein Verlust an Leuchtkraft von 1,8 Proc. für 1 Proc. Stickstoff im Gas. Die Lichtmenge, welche von 100 k Kohlen geliefert wird, d. h. der Quotient aus der Gasausbeute und der zur Erzeugung von 1 Carcel nöthigen Gasmenge ist am besten bei Typus III und IV; diese Kohlen sind auch sonst die besten Gaskohlen.

Nebenproducte.

	I	II	III	IV	V
Koks aus 100 k Kohle hl	1,970	1,966	1,778	1,696	1,696
Gewicht von 1 hl Koks k	36,3	34,4	36,5	35,9	35,9
Koks aus 100 k Kohle k	71,5	67,6	64,9	60,9	57,9
Koksstaub für 100 k Koks	11,09	9,71	12,64	15,94	20,94
Condensationsproducte:					
Theer aus 100 k Kohle k	3,902	4,652	5,079	5,478	5,478
Gaswasser aus 100 k Kohle k	4,584	5,567	6,805	8,616	9,616
	8,486	10,219	11,884	14,094	15,094

Die Koksausbeute nimmt mit der Sauerstoffzunahme ab, die Condensationsproducte nehmen dagegen zu. Unabhängig vom Sauerstoffgehalt sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Schwefelgehalt der Kohle und der Aschengehalt der Kohle. — Die Kohlen vom Typus III sind die besten Gaskohlen. Sie liefern reichliches und gutes Gas und guten Koks. Die Kohlen vom Typus I und II geben viel Koks, dagegen ein schlechtes Gas. Typus IV und V gibt ein Gas mit oft sehr grosser Leuchtkraft, jedoch wenig und schlechten Koks.

Um den Einfluss der Destillationstemperatur zu prüfen, wurden Versuche in einer kleinen Laboratoriumsretorte aus Scharlotte angestellt, die in einem Perrotfen angebracht wurde. Es wurden 500 bis 600 g Kohlen destillirt. Die Mittel aus den Versuchen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bezeichnung	Destillation bei	
	dunkel	hell Rothglut
Gesammte destillirte Kohlenmenge k	22,200	20,380
Gewicht einer Ladung g	600	500
Mittlere Dauer einer Destillation Min.	34	22
100 k Kohlen geben Gas cbm	19,71	28,71
100 " " " Theer k	8,78	4,92
Vol.-Proc. Kohlensäure im Gas	4,3	3,0
Schwere Kohlenwasserstoffe (ausser Benzol)	6,73	5,32
Aromatische Kohlenwasserstoffe bei — 22° condensirt g	10,725	15,57
Constante g	23,500	23,57
Summe g	34,225	39,09
Aromatische Kohlenwasserstoffe aus 100 k Kohle g	0,674	1,11
Schwere Kohlenwasserstoffe aus 100 k Kohle l	1326	1432

Die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Gas wächst also mit der Destillationstemperatur. Dagegen wechseln die Benzolmengen im Theer derart, dass sie mit denen im Gas trotzdem das Gleichgewicht wieder herstellen können. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe vertheilen sich wie folgt:

Für 100 k Steinkohle	Bei niederer Temperatur k	Bei hoher Temperatur k
s	0,674	1,125
eer	0,175	etwa 0,050
	0,849	1,175

Die Temperaturerhöhung bewirkte sonach eine Zunahme von 0,326 k. — Es wurde gezeigt, die ersten Kohlentypen I und II viel reicher an Benzol sind, als IV und V. Ebenso ist das Gas, welches bei hoher Temperatur erzeugt wird, viel reicher an aromatischen Kohlenwasserstoffen, und diese wiederum viel reicher an reinem Benzol, als das bei niederer Temperatur erzeugte Gas, wie folgende Tabelle zeigt.

Bezeichnung	Kohlenwasserstoffe bei	
	dunkel	hell
	Rothglut	
	Proc.	Proc.
Punkt zwischen 80 und 90°	39,76	57,6
„ 90 „ 105°	28,10	20,9
„ 105 „ 140°	27,10	16,8
über 140°	5,04	1,7

Dieser Unterschied spricht sich auch in der Leuchtkraft aus, indem die Lichtgebung von Gasen, die reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen sind, in den bei hoher Temperatur erzeugten Gasen viel stärker ist, als in denen, welche bei niederer Temperatur entstehen.
Der Verlauf der Entwicklung der aromatischen Kohlenwasserstoffe während der einzelnen Destillationsperioden wurde sowohl im Gas nach den Condensationsapparaten, als direct in der Retorte geprüft. Folgende Schaulinien (Fig. 85) zeigen diesen Verlauf:

Die ausgezogene Curve stellt den Verlauf der Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gas dar, die punktirte Curve den Verlauf der schweren Kohlenwasserstoffe in Volumprocenten dar. Man kann den Verlauf der Curven erklären, wenn man mit Berthelot annimmt, dass mit steigender Temperatur in der Retorte die schweren Kohlenwasserstoffe auf einander wirken und das Benzol bilden. Nach 30 bis 45 Minuten erreicht das Gas den Höchstwerth, welcher sich in der Mitte der Destillation ziemlich erhält. Versuche mit höheren Temperaturen ergaben, dass, wenn man bereits gereinigtes Gas vom Anfang der Destillation, am Fabrikationsgasmesser entnommen, erhitzen, eine nur sehr geringe Veränderung zu bemerken ist. Bei Ueberhitzung des Gases, wie es in der Retorte kommt, zeigt es sich, dass im Allgemeinen das Gas widerstandsfähiger gegen Ueberhitzung ist, wie die anderen Kohlenwasserstoffe.

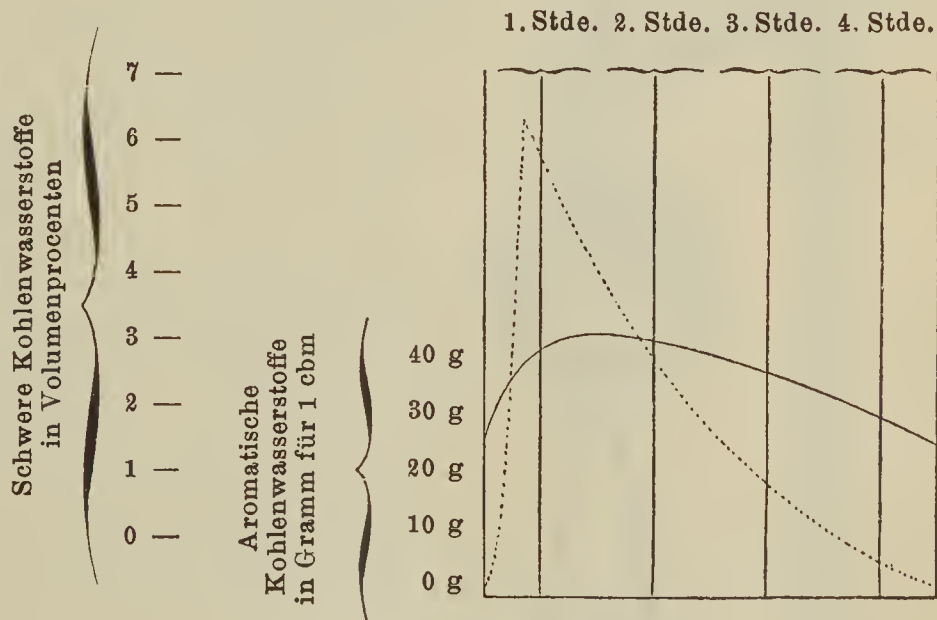


Fig. 85.

Die schottischen Cannelkohlen, die Boghead-Cannelkohlen Schottlands, sowie die Australian-Kerosene-Shale oder Boghead-Cannelkohlen, welche als Brennstoff unbrauchbare Rückstände liefern, werden in der Leuchtgasfabrikation fast ausschliesslich zur Aufbesserungsstoffe für das aus den gewöhnlichen Steinkohlen erzeugte Gas verwendet.

Gas verwendet. Die Mengen dieser Zusätze schwanken von 5 bis 50 Proc. Kohlegewichtes. Nach Versuchen von Schiele (J. 1887, 99) ergaben sich folgende Ausbeuten:

	Gas aus 100 k Kohlen cbm	Leuchtkraft von 150 l des Gases	Koks aus 100 k Kohlen
Gaskohlen			
Saargebiet	26,0 bis 30,6	15,0 bis 22,5	63 bis 66
Westfalen	23,6 „ 31,6	14,5 „ 21,9	60 „ 80
Zwickauer	24,8 „ 25,6	14,3 „ 15,8	64 „ 70
Böhmen	25,0 „ 27,8	12,8 „ 21,1	58 „ 65
Plattenkohlen			
Böhmen	27,4 „ 36,4	22,8 „ 46,2	51 „ 60
Deutsche	28,3 „ 31,7	18,1 „ 24,5	65 „ 70
Cannelkohle			
Schottische	30,4 „ 35,2	18,1 „ 43,4	30 „ 65
Bogheadschiefer			
Schottisch	29,2 „ 38,8	26,3 „ 62,6	23 „ 62
Australier	39,5 „ 41,5	48,0 „ 53,6	30 „ 30

Besonders in England geschieht die Aufbesserung durch schottische Schieferöl bez. Oelgas (J. 1893, 85), in Deutschland oft mit Benzol (S. 92).

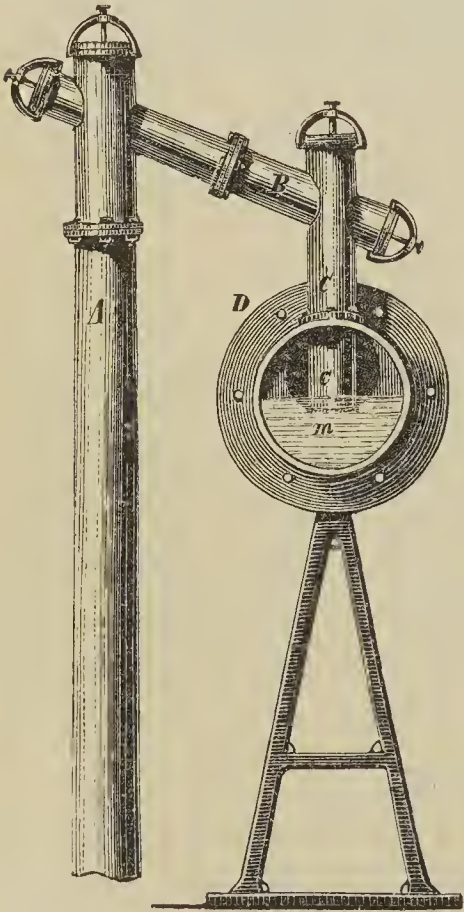
Von dem Stickstoff der Kohle werden nach Schilling (J. 1887, 105) 17 Proc. als Ammoniak entwickelt, 57 bis 70 Proc. Stickstoff bleiben im Koks, Rest unbestimmt (vgl. S. 30).

Reinigung des Gases. Das in den Retorten entwickelte rohe Leuchtgas steigt durch ein weites eisernes Rohr A (Fig. 86) nach oben und tritt durch das Knierohr B C in die Vorwaschkammer D (sogen. Hydraulik), welche meist über die Ofenreihe läuft, so dass die Steigrohre sämtlicher Retorten hineinmünden (vgl. Fig. 83). Hier verdichtet sich schon ein Theil des Theeres und Ammoniakwassers, welche aber nur insoweit abgeführt werden, dass das Rohr C noch einige Centimeter tief eintaucht, um das Zurücktreten des Gases in die Retorte zu verhindern. Damit in den Retorten kein Ueberdruck entsteht, ist die Leitung, meist hinter den Waschvorrichtungen, mit Saugegebläse (Exhaustor) eingeschaltet.

Aus der Vorlage gelangt das Gas in den Kühlung (Condensator), meist eine Reihe senkrechter Röhren, in welchen sich Theer und Gaswasser abscheiden. Nach der Abscheidung des letzten Theeres und des grössten Theils von Ammoniak wird das Gas dann durch eine Waschvorrichtung (Scrubber) geführt. Früher verwandte man dazu allgemein 3 bis 4 m hohe Cylinder, die mit Koksfüllung mit Wasser überrieselt wurde.

Der Gaswascher der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft besteht aus einer Vorwaschkammer, in welcher das Gas durch eine absperrende Schicht von Ammoniakwasser hindurchgeht und hierbei von den grössten Theertheilen be-

Fig. 86.



, und einer Stosskammer, in welcher das Gas durch kleine Oeffnungen hindurchgehen wird und bei dem Anprall an vor den Oeffnungen stehenden Wänden den Theer bis auf Spuren ausscheidet. — Indem das Gas bei *A* (Fig. 87) in den Apparat eintritt, durchstreicht es die Flüssigkeit in der Richtung des Pfeiles *1* und gelangt in das Mittelrohr *B* unter die Glocke *C*. Durch die in den Wänden derselben vorgesehenen Oeffnungen geht das Gas in der Richtung der Pfeile *2* hindurch und entweicht durch das Ausgangsrohr *D*. — Um den Durchgang des Gases durch die Flüssigkeit bei Pfeil *1* auf eine möglichst grosse Oberfläche zu vertheilen, hat die Platte *E* eine Zahl feiner den Gasstrom zertheilenden Oeffnungen. — Die Prallglocke *C* besteht aus zwei concentrischen Ringpaaren. Die inneren Ringe werden aus einzelnen ringförmigen getrennten Streifen hergestellt, welche zwischen längliche durchgehende Schlitzöffnungen *a* lassen (Fig. 88) in sich selbst Rinnen bilden, an welchen die Condensationsproducte ablaufen können. Die Glocke *C* trägt im Innern ein Rohr *F*, welches unten in einen Wasserabschluss *G* mündet, so dass die durchgehende, mit der Glocke *C* fest verbundene Führungsstange *H* durch ein vom Gas abgeschlossenes Wasser *J* hindurchgeführt werden kann. Zwischen Rohr *J* und Führungsstange *H* ist eine lange Feder angeordnet, welche mittels des Schraubenbolzens *K* derart eingestellt werden kann, dass bei einer bestimmten Durchgangsmenge des Gases ein bestimmter Querschnitt der Durchgangsöffnungen hergestellt ist, wodurch der Druckunterschied unter und über der Glocke genau zu regeln ist (J. 1890, 116).

Fig. 87.

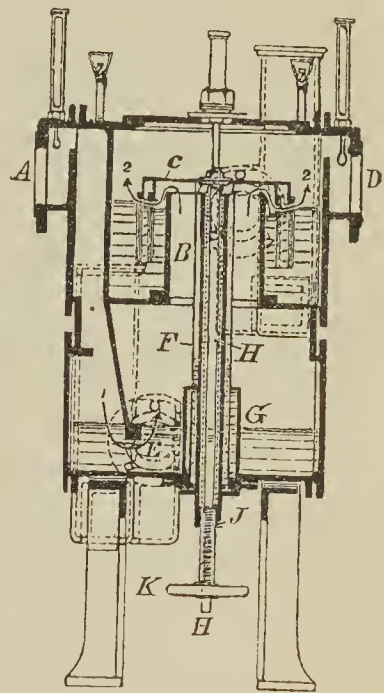


Fig. 88.

Oft lässt man auch das Gas durch Siebböden gehen, welche in Wasser tauchen, über welche Wasser fließt. Für die völlige Abscheidung des Theeres ist es sehr werth, dass das Gas gezwungen wird wiederholt gegen kühle Flaschen zu fließen¹⁾.

Schliesslich wird das Gas in die Reiniger geführt, um Kohlensäure, soweit nicht an Ammoniak gebunden in den Waschern zurückblieb, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Cyanammon u. dgl. zu entfernen.

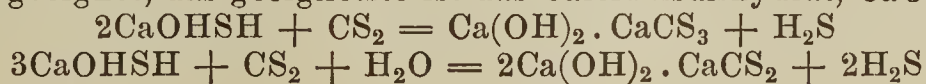
Der Reiniger mit Kalkmilch ist von der trocknen Reinigung durch trocknes Calciumhydrat verdrängt.

Nach Veley bildet sich bei der Kalkreinigung zunächst Calciumsulfhydrat:



Dieses setzt sich mit Wasser um unter Bildung von Calciumoxysulfhydrat CaOH.SH , welches sich als schwer löslich abscheidet; dann löst das Wasser einen neuen Theil Calciumhydrat u. s. f. — Trocknes Calciumhydrat absorbiert Schwefelwasserstoff schnell bei 80 bis 100°, namentlich bei gewöhnlicher Temperatur; es entsteht Calciummonosulfid. Völlig trocknes Calciumsulfid absorbiert keinen Schwefelkohlenstoff.

Leitet man Schwefelkohlenstoffdampf in eine Lösung von Calciumsulfhydrat, so scheidet sich anfänglich Schwefelwasserstoff, und es schlägt sich Calciumoxysulfhydrat nieder. Als es beginnt die Aufnahme des Schwefelkohlenstoffes, und es tritt Abscheidung gelber Krystalle von basischen Calciumthiocarbonates von der Zusammensetzung: $2\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCS}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ein. Für trockenes Calciumsulfid, noch auch Calciumsulfhydrat sind somit für die Aufnahme von Schwefelkohlenstoff geeignet, das geeignetste ist das Calciumsulfhydrat, CaOH.SH :



¹⁾ J. 1881, 1021; 1883, 1268; 1884, 1294; 1885, 1271; 1887, 120; 1893, 75.

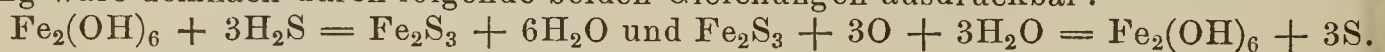
Es erklärt sich daraus die Unwirksamkeit eines verdorbenen Kalkreinigers, indem wirksame Calciumoxysulfhydrat durch den überschüssig entweichenden Schwefelwasserstoff in unwirksames Calciumsulfhydrat übergeführt wird. Bekanntlich kann die Wiederbelebung weder durch mechanisches Auflockern der Reinigungsmasse oder Einblasen von Luft in Reinigungsapparate geschehen. (J. 1886, 1138.)

Nach Valon (J. 1889, 93) wird das Gas mit Sauerstoff gemischt durch Kalk ätzende Alkalien geleitet; bei einem Schwefelgehalt von 6 bis 7 g in 2 bis 3 cbm Leuchtgas genügt 0,1 Vol.-Proc. Das Calciumhydrat nimmt aus dem Leuchtgas Schwefelwasserstoff auf und wandelt sich in Calciumsulfid um, welches nun seinerseits auf die übrigen geschwefelten Verunreinigungen des Leuchtgases wirkt. Das gebildete Calciumsulfid, sowie die ausserhalb entstehenden geschwefelten Calciumverbindungen werden von dem in das Leuchtgas geführten Sauerstoffgas oxydirt und zum grössten Theil durch Rückverwandlung in Calciumhydrat regenerirt, wobei sich der Schwefel hauptsächlich als freier Schwefel ausscheidet. Das gebildete Calciumhydrat bindet gleichzeitig die vorhandene Kohlensäure und bildet damit Calciumcarbonat.

Der Gaskalk enthält neben unverändertem Calciumhydrat und etwas Cyankalium Calciumsulfhydrat in solcher Menge, dass der Gaskalk auch in der Gerberei zum Enthaaren der Häute angewendet wird. — In Deutschland wird die Kalkreinigung nur noch selten angewendet, mehr noch in England und Amerika.

Eisenoxydreinigung. Obgleich schon im J. 1835 Eisenvitriol zur Entfernung des Schwefelammons aus dem Leuchtgase vorgeschlagen und angewendet wurde, so wurden doch erst von Mallet (1840) die Metallsalze und besonders das Eisenchlorür in den Chlorkalkfabriken in grosser Menge sich bildende Manganchlorür, ferner das Eisenchlorür zum Reinigen des Gases in die Gastechnik eingeführt. Weit wichtiger ist die von Laming im J. 1847 in die Gasbeleuchtungstechnik eingeführte sog. Laming'sche Masse. Das Gemisch besteht aus Ferrosulfat mit Kalk, welches, um die Masse lockerer zu machen, mit Sägespänen versetzt wird. Das Ferrosulfat zerlegt sich mit dem Kalk zu Eisenoxydul und Calciumsulfat; die zuerst schwarzgrüne Farbe der Mischung geht durch Umschaukeln und Oxydation an der Luft in Roth über und es hat dann ein Gemisch von Eisenhydrat und Gyps. Die Anwendung der Masse erfolgt in trocknen Reinigern. Da in der gebrauchten Reinigungsmasse wesentlich das minderwerthige Rhodan vorhanden ist, so wird jetzt fast allgemein statt obiger Mischung Eisen- oder Manganoxyd oder Raseneisenstein (fein gemahlen, oft mit dem gleichen Volumen Sägemehl gemischt) zur Reinigung des Gases angewendet.

Nach R. Wagner soll das Eisenoxyd der Laming'schen Masse zunächst durch Schwefelwasserstoff in Eisensesquisulfuret (Fe_2S_3) verwandelt werden und diese Verbindung an der Luft unter Ausscheidung ihres ganzen Schwefelgehaltes in Eisenoxyd übergehen. Der Vorgang wäre demnach durch folgende beiden Gleichungen ausdrückbar:



Die Gasreinigungsmasse, deren wirksamer Bestandtheil bei der Verwendung in Schwefelgasen übergegangen ist, muss bei der Wiederbelebung genügend feucht gehalten werden, damit sich Eisenhydrat bilden kann. — Bei der Regeneration muss darauf geachtet werden, dass die Masse sich nicht zu stark erhitzt. Es ist keineswegs nothwendig, zur Einleitung der Regeneration die Masse erst zu hohen Haufen zu schichten; die Erwärmung tritt etwas langsamer, aber ungefährlicher auch ein, wenn man die Masse sofort ausbreitet, und zwar sollte die Schicht nicht höher als 20 bis 30 cm sein. Um die Einwirkung der Luft noch zu erleichtern, empfiehlt es sich, durch die Masse Furchen hindurchzuziehen. Sobald sich die Masse zu stark erwärmt, wird das Eisenoxyd entwässert und dadurch unwirksam; es werden ferner die werthvollen Calciumverbindungen zum Theil zerstört, indem sich schwefelsaures Ammoniak daraus bildet. (Man kann dem mehr oder minder hohen Gehalte der ausgebrauchten Masse an diesem Salze schon schliessen, inwieweit bei der Regeneration vorsichtig genug verfahren worden ist.) Die Masse muss also durch Ausbreiten, Umschaukeln und Besprengen mit Wasser vorgebeugt werden. Der Schwefelwasserstoff bildet mit dem Eisenhydrat des verwendeten Raseneisens Eisenhydrat und dieses zerlegt sich unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft in Schwefelwasserstoff und Eisenoxydhydrat. Diese Regeneration der Reinigungsmasse vermag sich mehrmals zu wiederholen, so dass sich der Schwefelgehalt innerhalb gewisser Grenzen anreichern lässt. Der werthvollste Bestandtheil der gebrauchten Reinigungsmasse ist das Cyan, nach dessen Gehalt die Masse selbst bewerthet wird (s. Cyan und Ammon).

Die Masse zum Entschwefeln des Leuchtgases von Lux aus etwa 65 Th. Eisenoxydhydrat, kohlsaurem Natron und 30 Th. Thon, Sand u. dgl. hat sich bewährt (J. 1882, 1110). Auerbach (J. 1897) sind die sogen. alkalisirten Reinigungsmassen meistens Rückstände der Verarbeitung von Bauxit und enthalten das bei der Gewinnung der Thonerde zurückbleibende Eisenoxydhydrat nebst überschüssiger Soda. Das Eisenoxyd befindet sich in diesen Massen zwar in sehr feiner Vertheilung, aber die dadurch etwas erhöhte Wirksamkeit gleicht den geringeren Gehalt nicht aus; ferner haben die vorhandenen Alkalien, von denen man ursprünglich besonders gute Einwirkung erwartete, den sehr schädlichen Einfluss, das Cyan in Cyanverbindungen statt in Blau überzuführen, und endlich sind die Massen zu dicht, um ohne Auflockerungsmittel verwendet werden zu können. Alle Auflockerungsmittel aber, die man in die Reinigungsmasse zusetzen muss, bringen ausser der lästigen Arbeit des Mischens noch andere Theile mit sich. Einmal erniedrigen sie den Gehalt der frischen Masse an wirksamen Bestandtheilen, ferner aber auch den der ausgebrauchten Masse an werthvollen Bestandtheilen, natürlich kann eine Masse, die unter andern Umständen bis zu 12 Proc. Blau sich annehmen liesse, nur bis zu 6 Proc. gelangen, wenn sie zur Hälfte mit Sägespänen gemischt ist. Es kommt noch, dass z. B. Holztheile immer sehr viel Feuchtigkeit aufsaugen und dadurch die Masse weiter entwerthen. Am besten sind die Raseneisenerze. Nach Kunath wird durch diese Masse der Schwefelwasserstoff noch völlig zurückgehalten, bei einer Geschwindigkeit von 1 m in der Secunde. Für gebrauchte, regenerirte Masse ergibt sich ein Grenzwert von 5 mm Geschwindigkeit. Für je 100 cbm Leuchtgas täglich müssen somit die Reinigungskästen mindestens 0,23 qm Querschnitt haben.

Das Verhalten der wichtigsten Verunreinigungen des Leuchtgases ergeben folgende Reihen (J. 1889, 24; 1890, 119):

Leuchtgas (g im cbm):

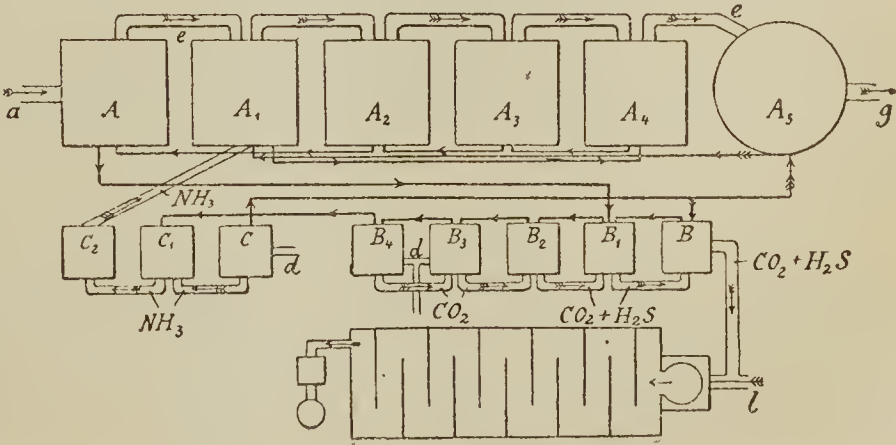
Ort der Probenahme	Ammoniak	Cyan und Schwefel- cyan	Schwefel- wasser- stoff	Gesamt- schwefel
in den Condensatoren	4,887	2,022	15,661	18,324
„ Scrubbern	6,807	1,783	14,375	15,825
in den Reinigern, nach einem mit reinem Wasser gespülten Scrubber	0,339	1,443	13,905	15,219

	Cyanwasserstoff		Ammoniak		Schwefelwasserstoff	
	g in 100 cbm	Vol.-Proc.	g in 100 cbm	Vol.-Proc.		
in der Vorlage	265,9	0,217	396,6	1,38		
in der Kühlung	255,9	0,209	352,7	1,10		
in dem Scrubber	251,6	0,205	3,8	1,05		
„ 1. Reiniger	131,7	0,107	Spur	Spur		
„ 2. „	83,3	0,067	—	0		
„ 3. „	61,6	0,050	—	—		
in dem Haltergas	41,2	0,033	Spur	—		

Ammoniakreinigung. Nach Claus (J. 1887, 115) durchzieht das von Theer mög- lichst befreite Gas 6 Waschapparate oder Scrubber (vgl. Fig. 89). In dem ersten Scrubber wird die sämmtliche Kohlensäure ent-

In dem 2. Scrubber verliert es die letzte Spur von Kohlensäure, zu- dem wird aber auch der grösste Theil des Schwefelwasserstoffes dort abge- nommen. Am oberen Ende dieses ersten Apparates A₁ tritt das von dem Destil- lationsapparate ununterbrochen her- kommende Ammoniakgas ein, welches zusammen mit dem nun theil- weise gereinigten Leuchtgase weiter in den nächsten Reiniger A₂ strömt. In diesem wird die letzte Spur von Schwefelwasserstoff entfernt, während in dieser Zeit ein grosser Theil des

Fig. 89.



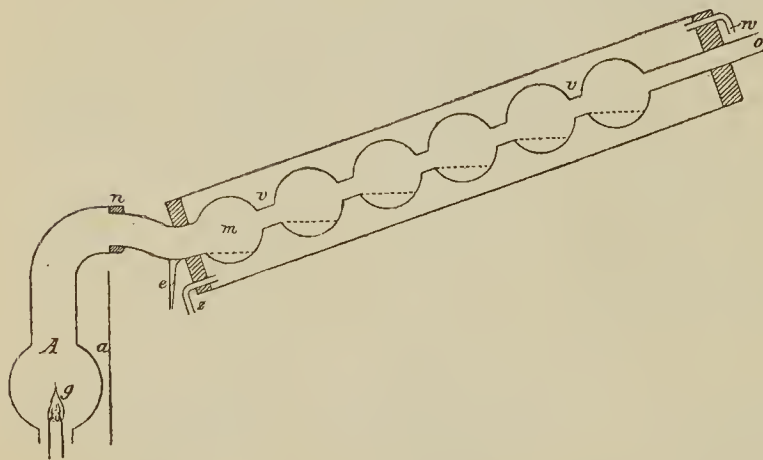
in dem Rohgase enthaltenen Schwefelwasserstoffes sich darin ausscheidet. In der Flüssigkeit, welche in diesem Wascher enthalten ist, besteht der grösste Theil des Ammoniaks aus freiem Ammoniak und ein Theil aus Schwefelammonium. Aus diesem Grunde sind die Bedingungen zur Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus dem Rohgase in diesem Scrubber günstig. Es wird jedoch in diesem Wascher allein dem Leuchtgase eine hinlänglich grosse, mit dieser Flüssigkeit benetzte Oberfläche, um die grösstmögliche Reinigung von Schwefelkohlenstoff zu bewirken, nicht dargeboten. Deshalb wird der Inhalt (Koks u. dgl.) der nächsten ein oder zwei Scrubber (des 4. und 5.), welche „Schwefelkohlenstoff-Scrubber“ genannt werden sollen, mit einem kleinen Theile der am Boden des 2. oder 3. Scrubbers befindlichen Flüssigkeit benetzt erhalten. In dem 5. Scrubber zieht das Gas in den 6. oder Waschscrubber (A_5 in Fig. 89). In diesem werden die letzten Spuren von Ammoniak ausgewaschen und das Leuchtgas verlässt denselben vollständig gereinigt. — Das Verfahren soll den Erwartungen nicht entsprochen haben.

Das fertige Leuchtgas wird in grossen Glockengasometern gesammelt und von hier durch gusseiserne heissgetheerte Rohre den Verbrauchsorten zugeführt.

Untersuchung. Zum Zwecke der Betriebsaufsicht wird die Kohlensäure mit dem in S. 55 beschriebenen Apparate bestimmt.

Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas wird vom Verf. das z. B. in Fig. 90 eine Experimentirgasuhr gemessene Leuchtgas bei g (Fig. 90) aus einem kleinen Bunsenbrenner in der Erweiterung des Vorstosses A verbrannt. Derselbe ist bei n durch einen Asbestring mit dem Kühler verbunden, um ein bequemes Auswechseln bei etwaigem Bruch zu ermöglichen, damit verschmolzen. Der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf verflüssigt sich in den kugelförmigen Erweiterungen m des Rohres v , löst die gebildete Schweflige Säure und Schwefelsäure und fliesst durch das angeschmolzene Röhrrchen e in eine Flasche, wo durch eine Asbestplatte a vor der strahlenden Wärme der Flamme geschützt wird. Kühlwasser tritt in bekannter Weise in das mit Schlauch verbundene Rohr w wieder ab. Der Gasschub wird so geregelt (etwa 25 bis 30 l stündlich), dass eine bei o genommene Gasprobe 4 bis 6 Proc. freien Sauerstoff enthält. Nachdem dieses einmal festgestellt, so ist eine weitere Aufsicht nicht erforderlich. Die kleine Vorrichtung wird durch einen beliebigen Korkstopfenhalter o. dgl. getragen. — Bei dieser Kühlung erhält man durch Verbrennen von 50 l Gas etwa 50 cc einer wässerigen Lösung

Fig. 90.



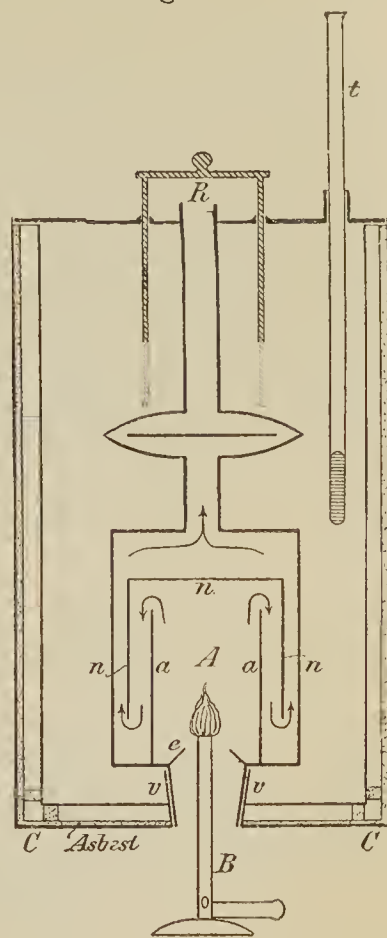
von Schwefelsäure und Schweflige Säure, welche direct oder nach Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd mit $\frac{1}{10}$ -Normalalkali bestimmt werden. Will man ganz sicher gehen, so lässt man bei Beginn des Versuchs 20 cc $\frac{1}{10}$ -Alkali bei o einfließen, oxydirt schliesslich mit Wasserstoffsuperoxyd und titirt das überschüssige Alkali zurück oder bestimmt die Schwefelsäure gewöhnlich analytisch. — Selbstverständlich lässt sich in derselben Weise der Schwefelgehalt in Erdöl, Solaröl u. dgl. bestimmen. — Der einfache Apparat hat vor dem mit Sauggebläse arbeitenden Vorzug, dass ein solches nicht erforderlich ist, besonders aber, dass die Verbrennung des Gases (Erdöls u. dgl.) viel gleichmässiger und sicherer ist. Jedes Nachlassen der Saugkraft des Gebläses stellt die Genauigkeit der Bestimmung in Frage, da die Verbrennung dadurch leicht unvollständig wird. Mehr wie 0,3 bis 0,4 g Schwefel sollte 1 cbm gereinigtes Leuchtgas nicht enthalten.

Bestimmung des Brennwerthes von Gasen. Nach Verf. ist der aus starkem Messingblech hergestellte äussere Behälter C (Fig. 91) innen mit einer Lage Asbestpapier bekleidet, dann ist das Wassergefäss aus dünnerem Blech eingesetzt und unten durch Asbestringe festgelegt, oben am Rande und unten am Einsatze v aber verlöthet, damit in dem (mit Federn o. dgl. gefüllten) Zwischenraum keine Feuchtigkeit eindringt. Das Calorimetergefäss ist bei e etwas aufgebogen, um die Luft gleichmässig zum Brenner B zu führen. Durch

1) In London sind für 100 Cubikfuss 25 Grains (0,57 g in 1 cbm), in Leeds und in den Vereinigten Staaten 20 Gr. (0,45 g in 1 cbm) Gesamtschwefel gestattet. Im September und October 1887 betrug der Gehalt an Schwefel in letzter Stadt 0,29 bis 0,45 g in 1 cbm (für 0,015 bis 0,045 g Ammoniak; J. Gaslight. 50 S. 764). Kölner Leuchtgas enthielt im Betriebsjahre 1885/86 0,23 bis höchstens 0,39 g Schwefel in 1 cbm. Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 273 und 293.

linsenförmigen Einsatz a und die Glocke n (beide aus Nickel oder Platin und durch 3 Stifte genau) werden die Gase in der Pfeilrichtung erst nach unten, dann nach oben geführt. Dadurch wird verhindert, dass sie vor der vollständigen Verbrennung eine kalte, wasserberührte Fläche berühren, dann aber wird die Kühlfläche möglichst ausgenutzt. Die Gase entweichen dann durch den linsenförmigen Hohlkörper mit einer dünnen Platte nach Aussen. Letztere ist am Rande mit zahlreichen Einschnitten versehen, um die entweichenden Gase möglichst mit den Kühlflächen in Berührung zu bringen. Der Deckel des Calorimeters trägt in bekannter Weise einen Rührer R (in der Figur ist der untere Theil fortgelassen) und Thermometer t . Die ganze Vorrichtung ruht auf 3 Füßen. Brenner B wird durch eine Führung auf einem drehbaren Arm gehalten, welcher unter dem Boden des Calorimeters C befestigt ist. Ist der Arm herausgedreht, so kann das aus der Brennermündung entweichende Gas entzündet und auf die durch den Vorversuch festgestellte Grösse (die entweichenden Verbrennungsgase müssen mindestens 5 Proc. Sauerstoff enthalten) eingestellt werden. Soll der Versuch beginnen, so schiebt man den Brenner rasch unter die Oeffnung und sofort in die richtige Höhe, wie die Figur zeigt. Da Anschlagstifte die richtige Stellung sichern, kann man diese Bewegung sehr rasch ausführen, ohne hinzusehen. Die Gasprobe wird mit einer Gasuhr oder einem kleinen Glockenmeter gemessen. — Bei Ausführung eines Versuches wird das Calorimetergefäss A fest in den Ansatz v eingesetzt, der äussere Behälter bis 2 bis 3 cm vom Rande mit Wasser gefüllt, der Deckel mit dem Rührer R aufgelegt, Thermometer t eingesetzt und abgelesen, sobald das eine constante Temperatur zeigt. Nun wird der Gaszutritt so eingestellt, dass die Flamme des Brenners die durch Vorversuch ermittelte Grösse hat. Sobald der Zeiger der Gasuhr (oder das kleine Glockenmeter) die gewünschte Stellung hat, wird der Brenner in angegebener Weise augenblicklich unter das Calorimeter geschoben und der Rührer R langsam bewegt. Sind etwa 500 cc Leuchtgas

Fig. 91.



1 l Mischgas verbrannt, so wird die Gaszufuhr geschlossen und der Rührer noch 1 bis 2 Minuten lang auf und ab bewegt, bis das Thermometer den höchsten Stand erreicht. Nun wird abgelesen; Wasserwerth des Calorimeters mal Temperaturzunahme gibt unter Berücksichtigung des Wärmeaustausches mit der Umgebung den Brennwerth. — Der grösste Theil des bei der Verbrennung gebildeten Wassers wird im Calorimeter verflüssigt. Um dieses zu bestimmen, wird der Deckel abgehoben, das Kühlwasser ausgegossen, das Calorimeter herausgehoben, aussen getrocknet, gewogen durch Erwärmen auch innen getrocknet, gewogen und wie bekannt berechnet. Handelt es sich nur um Vergleichszahlen für die Betriebsaufsicht, so ist diese Wasserbestimmung nicht erforderlich, wenn das Kühlwasser immer gleiche Temperatur hat.

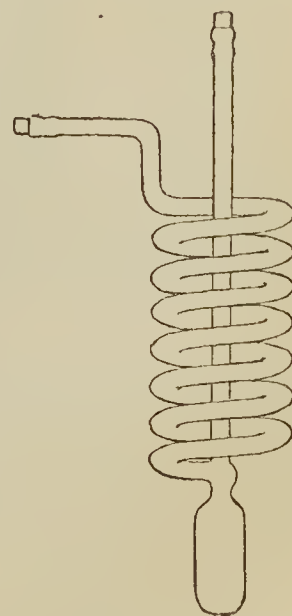
Zur Bestimmung des Ammoniaks im gereinigten Gase saugt man etwa 200 l durch 10 cc $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure und titrirt die überschüssige Säure zurück.

Zur Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe wird Deville (J. 1889, 27) das durch Chlorcalcium getrocknete Gas durch eine Schlangenrohre (Fig. 92) geleitet, welche in einer Eismischung aus Eis und Salz stehen, somit auf -22° gehalten werden. Aus 1 l Leuchtgas werden so bis 48 g Kohlenwasserstoffe abgeschieden, welche hauptsächlich aus Benzol mit etwas Toluol, Xylol und höhern Homologen bestehen. Wird das auf -22° gekühlte Gas auf 70° abgekühlt, so scheiden sich noch 23,5 g Benzol ab. Nach Regnault ist die Tension des Benzols bei -22° 5,1 mm; berechnet man nun das dieser Spannung s entsprechende Volumen v , welches das Volum V irgend eines Gases bei 760 mm Druck sättigt, so man $v:V = s:760$ oder $v:100 = 5,1:760$ und hieraus $v = 0,67$ Vol.-%.

Hieraus ergibt sich die Gewichtsmenge Benzoldampf, welche 1 cbm eines Gases bei -22° sättigt zu 23,5 g. Die aus Pariser Gas so abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe hatten folgende proc. Zusammensetzung:

Benzol	73,13
Toluol	13,00
Xylol	8,75
Destillationsrückstände .	3,97
Verlust	1,15

Fig. 92.

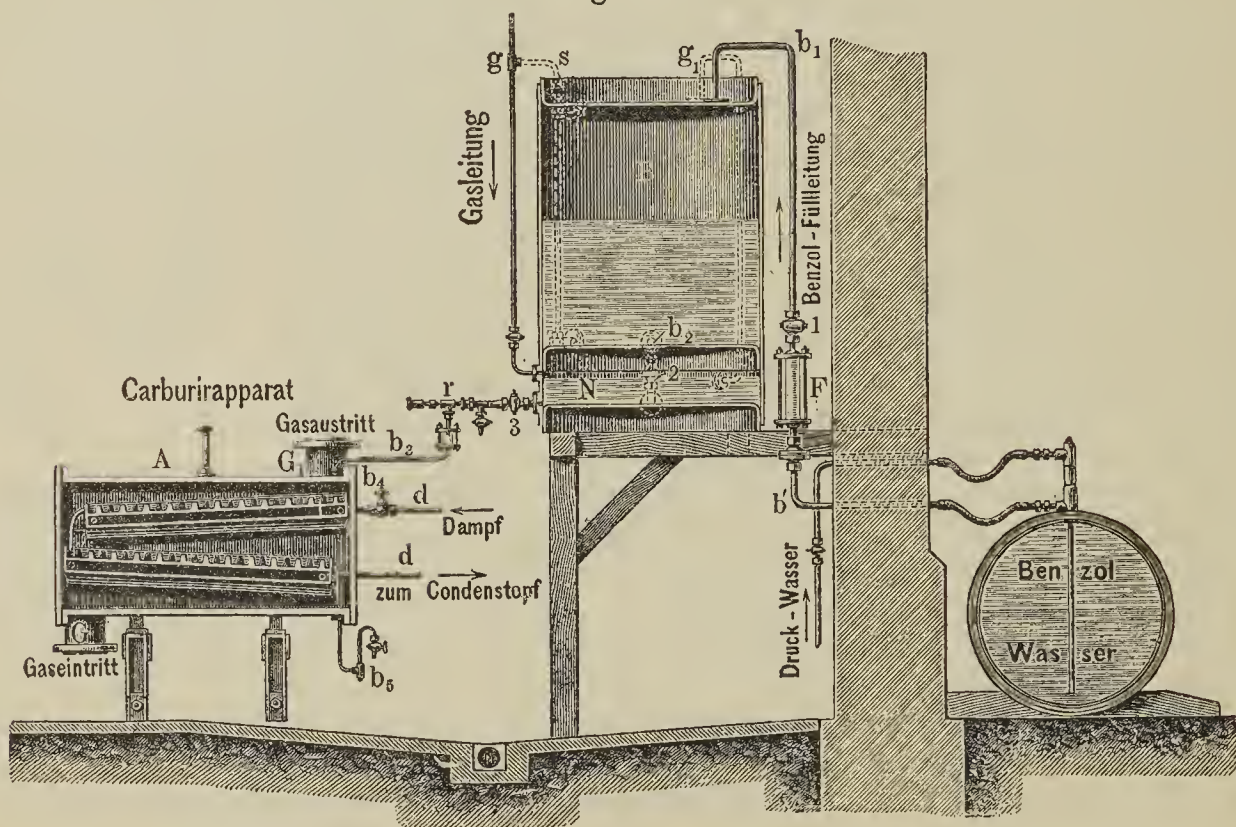


Analyse des Leuchtgases s. S. 36.

Hat das fertige Leuchtgas nicht die gewünschte Leuchtkraft (s. Beleuchtung) weil keine Aufbesserungsmittel (vgl. S. 86) verwendet wurden, so wird Benzoldampf, Fettgas, carburirtes Wassergas u. dgl. zugesetzt¹⁾.

Da der Zusatz von 4 g Rohbenzol zu 1 cbm gewöhnlichem Steinkohlengas die Leuchtkraft um etwa 1 Kerze steigert, so ist bei billigen Benzolpreisen die Verbesserung des Gases mit Benzoldampf vortheilhaft (vgl. J. 1897, 91). Die Vorrichtung der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Actiengesellschaft (D. M. Nr. 83585) besteht aus dem eigentlichen Carburirapparat A (Fig. 93), aus einem Vorrathsbehälter B nebst Füllvorrichtung und Inhaltszeiger, aus der Regulirvorrichtung und den nöthigen Verbindungsleitungen. Der eigentliche Verdunstungsapparat A besteht aus einem rechteckigen gusseisernen Kasten mit abnehmbaren Deckeln, in welchen eigens geformte Rippenheizkörper eingelegt sind, welche

Fig. 93.



Benzol berieselt werden. Die Rippen sind mit einem Tuche überzogen, welches vollsaugt und das Benzol über die Verdunstungsflächen gleichmässig vertheilt. Gaseintritt findet bei G statt, wobei das Gas stets dem Benzol entgegenströmt, so eine innige Berührung beider stattfindet. Das angereicherte Gas strömt bei G₁ um alsdann auf möglichst kurzem Wege das Hauptrohr wieder zu erreichen und mit dem übrigen uncarburirten Gase zu mischen. Der Benzolzulauf findet bei b₄ statt. b₅ ist ein Probirhahn, mittels dessen man sich zu überzeugen hat, ob nicht etwa uncarburirtes Benzol austritt. Um die Verdunstungstemperatur steigern zu können und den durch die Verdunstung selbst verursachten Wärmeverbrauch zu ersetzen, wird die Rippenheizkörper Dampf geleitet. Der Dampf tritt bei d ein und verlässt den Apparat bei d₁. — Der Vorrathsbehälter B fasst 500 k Benzol, so dass er je nach Grösse des Carburirapparates für einen Bedarf von einem oder mehreren Tagen reicht. Dieser Behälter erfüllt ausserdem den Zweck, die Zuströmung des Benzols dem Carburirapparate stets unter gleichem Drucke vor sich gehen zu lassen, damit der Zulauf, wenn er einmal für einen bestimmten Bedarf eingestellt ist, auch stetig

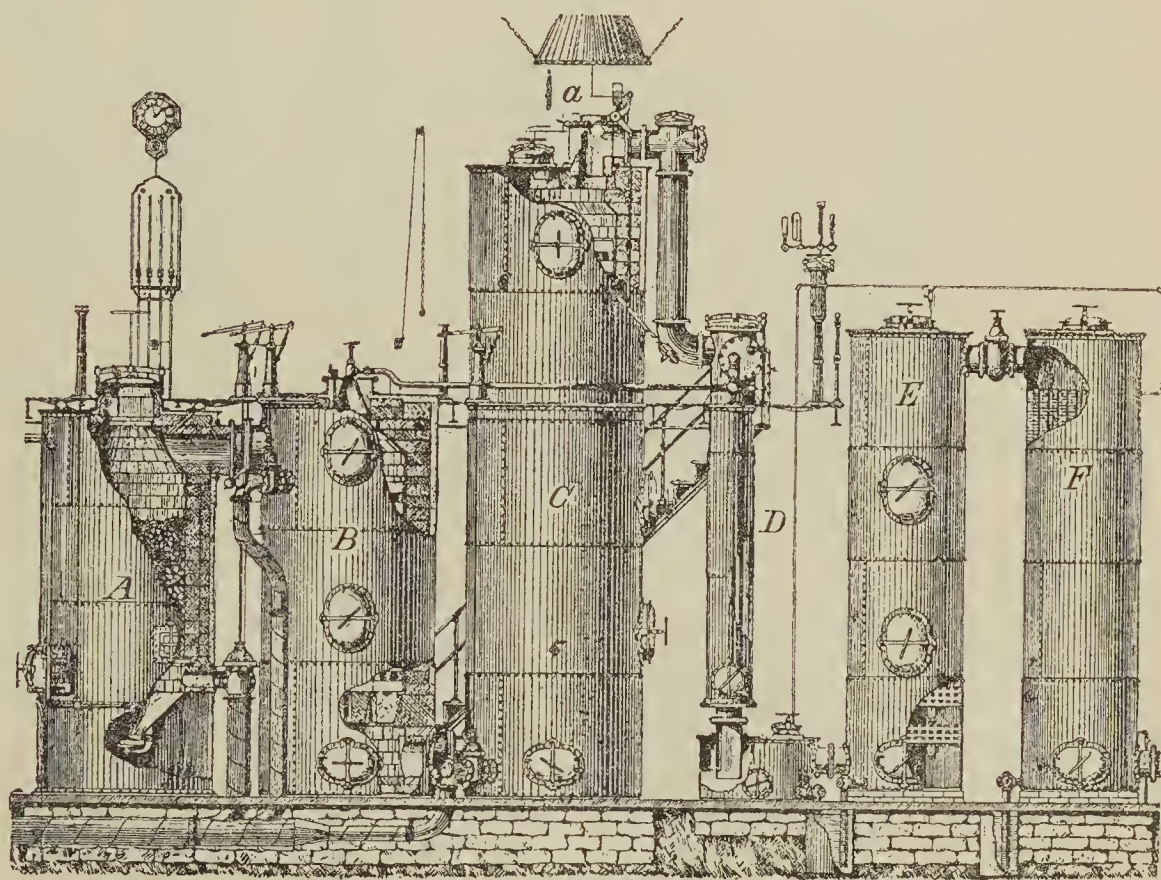
1) J. 1893, 97; 1895, 51; 1897, 91.

her Weise fort dauert. Zu diesem Zwecke ist eine Vorrichtung angebracht, durch die der Flüssigkeitsspiegel *N* des ausfliessenden Benzols stets in gleicher Höhe gehalten wird. *B* ist ein vollkommen geschlossenes Gefäss mit doppeltem Boden. Die Verdrängung des Benzols beim Auslaufen findet durch Gas statt, welches durch das Rohr *g* in den unteren Raum eintritt. Durch die Verdrängung mittels Gas ist die grösste Feuersicherheit erreicht, da der ganze Benzollauf nur in abgeschlossenen Gefässen vor sich geht und das Benzol nirgends mit Luft in Berührung kommt, also die Bildung von explosiven Gemischen ausgeschlossen ist. Oeffnet man nun den Hahn 3, so fliesst Benzol aus dem unteren Gefässe aus. Ehe aber noch der Flüssigkeitsspiegel sinken kann, tritt Gas durch das Verbindungsrohr *g*₁ in den Vorrathsbehälter *B* und verdrängt, dass so viel Benzol durch das Rohr *b*₂ bei geöffnetem Hahn 2 nachfliesst, bis der steigende Flüssigkeitsspiegel *N* das Verbindungsrohr *g*₁ wieder absperrt. Der am Vorrathsbereich *B* angebrachte Anzeiger gibt den Inhalt des Behälters nach Kilo Benzol vom Gewicht 0,88 an, so dass hieran der wirkliche Verbrauch an Benzol jederzeit abzulesen ist. Die Regelung des Apparates beschränkt sich lediglich auf die Einstellung des Regulirventiles *r*.

Carburirtes Wassergas wird seit Jahren in Nordamerika in grossen Mengen hergestellt. Es gewinnt neuerdings auch in Deutschland Beachtung, besonders zur Unternehmung der Steinkohlengasanstalten.

Bei dem in Amerika besonders verwendeten Lowe'schen Apparat wird in den Generator *A* (Fig. 94) bei Anthracitbeschickung abwechselnd 10 Minuten lang Luft eingeblasen) und 10 Minuten lang Dampf (Kaltblasen) eingeblasen. Der Generator

Fig. 94.



gründlichere „Fixirung“ der Leuchtbestandtheile, und die grössere Höhe von *C* wirkt, dass besserer Zuzug entsteht und beim Beschicken des Generators *A* das Gas austritt und die Leute belästigt. So lange man heiss (also mit Luft) bläst, wird Generatorgas erzeugt, das man zur Entzündung bringt und das nun *B* und *C* die abgehende Flamme geht aus *C* oben bei *a* in die Luft. Nach 10 Minuten die Luft abgestellt, *a* geschlossen und Dampf angestellt, und 2 Minuten später

lässt man in den ersten Ueberhitzer *B* das Carburirungsöl aus einer grösseren Anzahl von Vertheilungsröhren einfliessen; nach weiteren 8 Minuten geht man wieder Heissblasen über. Bei Koks dauert das Heissblasen 6 Minuten, das Kaltblasen 8 Minuten. Da jeder der Cylinder *B* und *C* mit einem besonderen Lufteinlass für die Verbrennung des Generatorgases versehen ist, so kann man in beiden Cylindern verschiedene Temperaturen halten, die man durch 25 mm grosse, mit Glimmer verschlossene Glaslöcher in der Decke der Cylinder beobachten kann. Dies ist wichtig bei der Anwendung von schwerem Gasöl, bei dem *B* nicht so heiss wie *C* gehen soll. In einer Anlage bestehen z. B. 5 Systeme von Lowe-Apparaten mit Cylindern von 4 m Durchmesser und 6 m Höhe, von denen jedes 1½ Millionen Cubikfuss Gas in 24 Stunden liefert; daneben sind dort noch 18 Tessié du Motay-Apparate vorhanden, die ungefähr eben so viel Gas liefern, das mit dem Lowe-Gas gemischt wird, so dass im Winter täglich 12½ Millionen Cubikfuss macht; wenn alles voll ginge, könnte es sogar auf 15 Millionen kommen. Das Gas kommt mit etwa 15 Kerzenstärke aus dem Generator und kommt in den Ueberhitzern auf 28 bis 30 Kerzen; es wird mit wenig Oelgas gemengt, um das Absetzen von Naphtalin zu verhindern. — Man bemerkt auf der Zeichnung noch die Kühler *D* und *F* und den Wascher *E*. Zuletzt folgt die gewöhnliche Kalkreinigung. Die Hebung der Reinigerdeckel, sowie diejenige der Kohlen in den Generator erfolgt durch hydraulische Vorrichtungen, so dass die Handarbeit in diesem grossen Gaswerke nur ein Minimum ausmacht. (J. 1894, 67.) Glasgow gibt folgende Analysen:

	Wassergas 1895		Wassergas 1885		Steinkohlengas
CO ₂	2,20	6,60	0,14	0,30	3,01
O	—	0,40	0,06	0,01	0,65
C ₂ H ₄	2,80	8,00	11,29	12,80	2,55
C ₃ H ₆	8,00	6,00	—	—	1,21
C ₆ H ₆	2,00	2,00	1,53	2,63	1,33
CO	24,20	23,00	28,26	23,58	8,88
CH ₄	17,83	20,80	18,88	20,95	34,02
H	37,95	34,00	37,20	35,88	46,20
N	5,02	5,20	2,64	3,85	2,15
Kerzenstärke	28	30	22	26	14

Das carburirte Wassergas brennt bei gleicher Kerzenstärke mit einer kleineren, brillanteren Flamme als das gewöhnliche Leuchtgas. Dieser Vorzug des carburirten Wassergases rührt von seinem hohen Gehalt an Kohlenoxyd her, welches durch seine höhere Dichte und hohe Flammentemperatur die Leuchtkraft fördert. (J. 1897, 88.) Es ist zu beachten, dass das Wassergas kaum den vierten Theil des Schwefelgehaltes von Steinkohlengas besitzt, und dieser besteht ausschliesslich in Form von Schwefelwasserstoff auftritt, so dass durch einfache Eisenoxyd-Reinigung der Schwefelgehalt sehr reducirt werden kann. — Der Hilfsbetrieb von carburirtem Wassergas mit demjenigen gewöhnlichen Leuchtgases bietet das beste Mittel, um plötzlichen Anforderungen des Verbrauchs nachkommen zu können. Wenn in Folge starken Preisschwankungen oder Wechsel in der Qualität der Kohle, oder wegen anderer Umstände die Güte des Steinkohlengases nicht eingehalten werden könnte, so genügt eine Verstellung des Oelspeiseventiles des Carburators, um augenblicklich den Ausfall an Qualität zu ersetzen. Wenn andererseits ein plötzlicher Mehrverbrauch auftreten sollte, kann ein Reservesatz innerhalb 3 Stunden in den Betrieb stehen. Die Menge und Güte des Gases kann auf diese Art stets den Anforderungen entsprechend aufrecht erhalten werden, ohne von dem normalen Betriebe im Retortenhause weichen zu müssen, was selbstverständlich mit Ersparung an Betriebs- und Retorten-Reparaturkosten verbunden ist.

Holzgas. Pettenkofer fand (1849), dass, wenn die bei der Verkohlung des Holzes sich bildenden Dämpfe stärker erhitzt werden, so eine grössere Menge Gas entsteht und die Zersetzung unter Bildung schwerer Kohlenwasserstoffe vor sich gehen. Jetzt wird Holzgas noch hergestellt.

Torfgas. Wenn man Torf der trockenen Destillation unterwirft, so erhält man ebenfalls Gas, wässeriges Destillat, Theer und Kohle (Torfkohle).

Die Kühnle'sche Maschinenfabrik verwendet innen mit Rippen verse-

cylindrische Retorten, welche durch Generatorgasfeuerung erhitzt werden (J. 1.

Fig. 97.

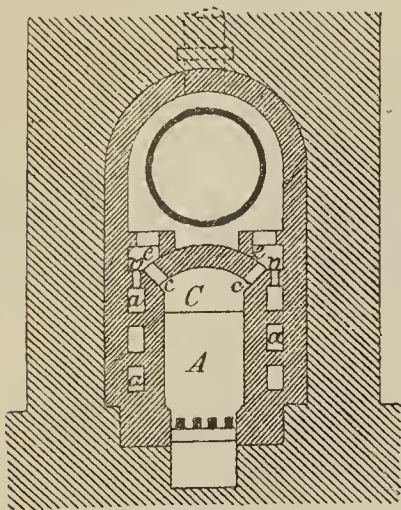
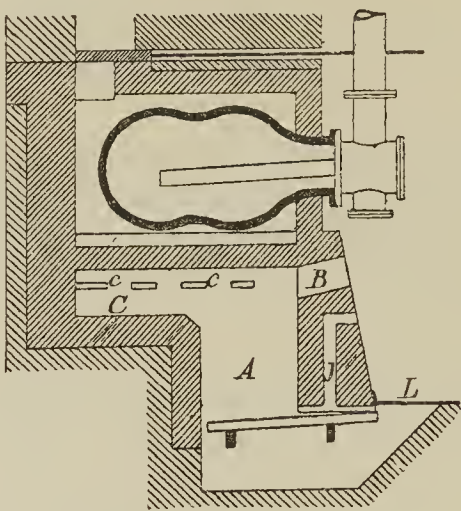


Fig. 98.



121). Eine 200 k sch
Retorte erzeugt stündlich
15 k Paraffin- oder Br
kohlentheeröl (von 0,875
Gewicht) 10 cbm Oelgas
15 Kerzen Leuchtkraft für
bis 40 l stündlich, somit
Kerzenstunden für 1 cbm.

Macadam erhielt aus
verschiedener Paraffinöle 60
80 cbm Gas von 300 bis 490 Ke
stunden für je 1 cbm Gas (J.
124). Briem erhielt aus
Fuselöl 66 cbm Leuchtgas

Zur Herstellung
Leuchtgas aus Mineral

gas empfiehlt J. Macarthur (J. 1888, 88) auf Grund nachfolgender Versuche Du
rothglut:

	Dunkel- rothglut	Hell- rothglut	Hellroth- glut
Gasausbeute für 100 l Oel in cbm	63,75	74,78	98,4
Gasausbeute für 100 k Oel in cbm	73,42	87,31	117,7
Leuchtkraft in Kerzen	50 bis 60	40	20 bis

Der Betrieb der Oelgasfabrik gestaltet sich sehr einfach und die Anlage an-
gut, wenn sie sachgemäss geleitet wird. An der Farbe der erhitzten Retorte erkennt man
Zeitpunkt, wann der Oeleinlauf beginnen kann, und an der Farbe des Gases, die gelb oder
braun sein muss, sieht man, ob der Vergasungsvorgang ordnungsmässig verläuft. KL
Merkmale, wie das Verhalten des Theeres und den Geruch des Gases, kann man erst
längerer Erfahrung mit in Betracht ziehen. Für grössere Betriebe wird man es bei
empirischen Beobachtungen nicht bewenden lassen, sondern als Controle noch laufend
geführte photometrische Bestimmungen des erzeugten Gases eintreten lassen. Bei einem
malen Verlaufe der Vergasung, wobei ein Druck von 40 bis 80 mm Wassersäule in den
raten herrscht, erzielt man aus 100 k Gasöl 50 bis 60 cbm Gas, das eine Leuchtkraft von
12 oder weniger Hfl. besitzt, je nachdem die Ausbeute steigt. Ebenso wie beim Koh
gleichen sich diese beiden Factoren, Ausbeute und Leuchtkraft, aus, steigt die eine, so
wenn auch nicht immer im entsprechenden Verhältnisse, die andere. Bei Lichtmessu
des Oelgases wird ein stündlicher Verbrauch von 35 l zu Grunde gelegt, während beim Koh
dieser Verbrauch bekanntlich 150 l beträgt. Entgegen diesem in der Oelgasindustrie allg
üblichen Verfahren, hat neuerdings der preussische Eisenbahnfiskus in seiner Bestimmu
die Oelgasausbeute des Gasöls den stündlichen Verbrauch auf 33 l herabgesetzt, ohne ab
Ansprüche an die Leuchtkraft des Gases entsprechend zu reduciren. — Soll das Oelg
Beleuchtung von Fahrzeugen, Eisenbahnwagen, Leuchtbojen u. s. w. benutzt werd
schliesst sich an die Gasfabrik noch eine Compressionsanlage an, wo das Gas in grö
Behältern auf etwa 12 Atm. comprimirt wird. Aus diesen Behältern wird es entweder
10 Atm. in die Behälter des Gasfüllwagens oder in die eines jeden Wagens übergeführt,
unter einem Drucke von 6 Atm. steht. Von hier gelangt es, durch einen Druckregler g
bei gewöhnlichem Drucke nach dem Brenner. Der Gasbehälter eines jeden Wagens fül
Bedarf für 33 bis 40 Brennstunden mit, also pro Flamme etwa 1 cbm bei gewöhnlichem D
Ein Oelgas mit einer Leuchtkraft von 10 bis 11 Hfl. setzt sich nach Scheithauer (J.
durchschnittlich zusammen aus:

1) Vgl. J. 1885, 1274; 1888, 88; 1893, 80; 1894, 56.

Kohlensäure	1	Proc.
Sauerstoff	0,5	
Schwere Kohlenwasserstoffe . . .	33	
Kohlenoxyd	2,5	
Wasserstoff	15	
Methan	46	
Stickstoff	2	

Der Heizwerth des Oelgases stellt sich auf 10 000 bis 12 000 w, während die Leuchtkraft des Oelgases die drei- bis vierfache des Kohlengases ist. Ein geringer Gehalt an sauren Stoffen im Oelgas ist ohne merklichen Einfluss auf das Ergebniss der Vergasung, eine grössere Menge saurer Stoffe dagegen schwächt den Gaswerth des Oels ab. Auch die Pyridin- und Chinolin-Verbindungen drücken die Gasausbeute des Oels herab, indessen sind alle sächsischen Gasöle, da sie in ihrer Herstellung im Interesse der Paraffinfabrikation eine erschöpfende Behandlung mit Schwefelsäure erfahren haben, als entbast anzusehen. Am unangenehmsten können sich die schwefelhaltigen Stoffe des Gasöls bemerkbar machen, und wenn auch das Gasöl mit geringerem Schwefelgehalt in die Anstalt kommt als die Gaskohle, so ist es bisher nicht gelungen, die Oele nach einem Verfahren vom Schwefel völlig zu befreien, das dem Grossbetriebe angepasst werden könnte. Vom Schwefelgehalt des Oels, der von 0,5 bis 1,5 Proc. schwankt, geht etwa $\frac{1}{4}$ ins Gas über, während der Rest im Oelgastheere und im Koks sich vorfindet. Der Schwefel im Gase tritt nach der Höhe der Vergasungstemperatur in verschiedenen chemischen Verbindungen auf. Als Schwefelwasserstoff wird er von der Reinigungsmasse aufgenommen, ferner als Schwefelkohlenstoff und als geschwefelte Kohlenwasserstoffe, die sich im gereinigten Gase befinden und nicht daraus zu entfernen sind. In der Regel kann man einen Schwefelgehalt des gereinigten Gases von 0,25 bis 0,3 g im cbm als normal ansehen. Je höher die Temperatur ist, desto mehr Schwefel wird aus dem Oel vergast, desto mehr wird sich von dem Schwefel des Oels im gereinigten Gase wiederfinden bei einem geringen Schwefelwasserstoffgehalt des rohen Gases. Man kann durch Steigerung der Vergasungstemperatur es so weit bringen, dass gar kein Schwefelwasserstoff im Rohgase vorhanden und der Schwefelgehalt des gereinigten Gases daher über die gewöhnliche Grenze geschritten ist. Diese Verhältnisse treten bei Fabrikation von Kohlengas in der folgenden Weise auf.

Bei jeder normalen Vergasung in den in Deutschland üblichen Apparaten werden 50 bis 60 Proc. des Oels in gasförmige Körper übergeführt, etwa 30 Proc. des Oels finden sich theils in der Vorlage und im Condensator verdichtet hat, während 4 bis 6 Proc. des Oels als Koks in der Retorte zurückbleiben oder sich in den Leitungen als Russ niederschlagen. Aus dem durch das übliche Betriebsverfahren gewonnenen Oelgase werden Kohlenwasserstoffe in tropfbar flüssiger Form abgeschieden, sobald es einem Druck von etwa 12 Atm. unterworfen wird, und zwar liefern 100 cbm comprimirtes Gas durchschnittlich 6 bis 8 k flüssige Kohlenwasserstoffe. Dadurch erleidet es einen Verlust an Leuchtkraft, der bis zu 25 Proc. betragen kann. Das Condensat hat etwa folgende Zusammensetzung:

70	Proc. Benzol,
15	„ Toluol,
5	„ höhere aromatische Homologe und
10	„ Homologe des Aethylens.

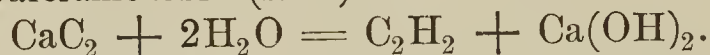
Aus diesem als Hydrocarbon bezeichneten Oele kann man Benzol fabrikmässig herausscheiden und auch die anderen Bestandtheile durch fractionirte Destillation trennen. Das Oelgas eignet sich auch zum Carburiren von Kohlengas. Der Oelgastheer, wie er bei dem Oelgasvergassungsvorgange entsteht, hat ein spec. Gewicht von 0,95 bis 1,00 und ist im Aussehen und Geruche dem Steinkohlentheer ähnlich. Er enthält neben aromatischen Verbindungen, Benzol, Toluol, Naphtalin und ab und zu in geringen Mengen Anthracen noch wesentliche Mengen von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe.

Eine wichtigste Verwendung hat das Oelgas seit Mitte der 70er Jahre zur Beleuchtung der Eisenbahnwaggons gefunden. Anfang des Jahres 1897 waren in Deutschland 15 401 Wagen und 2944 Locomotiven damit versehen, in England 15 401 Wagen, in den Vereinigten Staaten von Nordamerika 7902 Wagen, was, andere Länder, wo ebenfalls Fettgasbeleuchtung eingerichtet ist, eingeschlossen, zusammen etwa 75 000 Wagen und 3000 Locomotiven ausmacht. Die preussischen Bahnen allein verbrauchen jährlich zu diesem Zweck etwa 100 000 cbm Oelgas. — Auf Veranlassung der preussischen Staatsbahnverwaltung sind durch die Pintsch Versuche mit Oelgas-Acetylen-Gemischen angestellt worden. Als zweckmässigste Mischung hat sich die von 80 Proc. Oelgas und 20 Proc. Acetylen ergeben. Die

Leuchtkraft des comprimierten Oelgases steigt hierdurch von 6,7 auf 20,2 Hfl. bei gleichem s
lichen Verbrauch.

Luftgas¹⁾. Wird atmosphärische Luft mit den Dämpfen flüchtiger Kohlenwasser
(namentlich sogen. Petroleumäther) gesättigt, so erhält man ein Leuchtgas, welches aber nu
kurze Strecken geleitet werden kann, namentlich keine Abkühlung verträgt.

Acetylen. Ein wichtiges Leuchtgas verspricht das Acetylen zu werden, we
durch Zersetzung von Calciumcarbid (s. d.) mit Wasser entsteht:



Darnach gibt 1 k reines Carbid 349 l Acetylen; das im Handel vorkommende C
liefert aber nur etwa 300 l. Für je 26 g Acetylen werden bei der Entwicklung
frei, so dass theoretisch eine Temperatur von 1100° entstehen kann. Bei 780°
fällt Acetylen bereits und mit Luft gemischt entzündet es sich schon bei 480°.
1° und 48 Atm. Druck wird Acetylen flüssig, bei + 37° (die kritische Temper
erst bei 68 Atm. (Vgl. J. 1896, 271; 1897, 107.)

Die bereits in sehr grosser Menge vorgeschlagenen Apparate lassen sich wesentl
in drei Arten unterscheiden.

1. Wasser tropft oder fliesst in dünnem Strahl auf das Carbid (vgl. J. 1897
Da hier die Gefahr einer Erhitzung des Acetylens auf die Explosionstemperatur

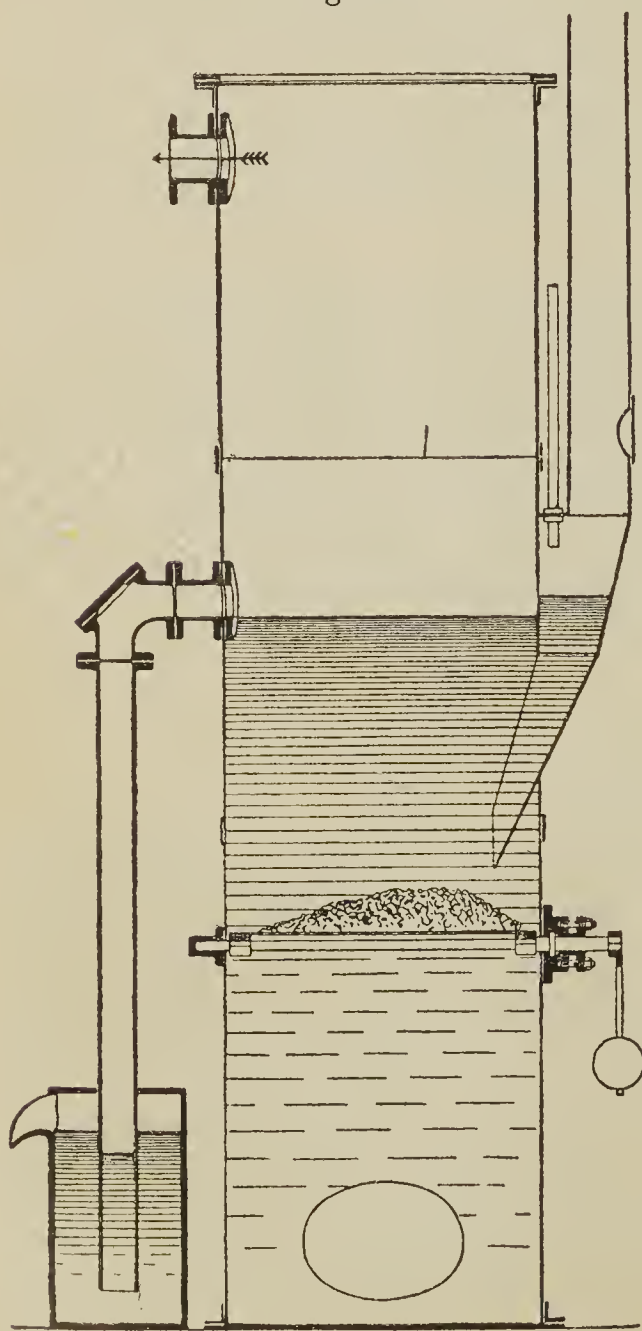
handen ist (Lewes beobachtete bis 7
jedenfalls durch die Erhitzung das Ace
verschlechtert wird, so sind diese App
verwerflich (vgl. J. 1897, 122).

2. Das Wasser kommt beim Aufsteige
dem Carbid in Berührung und wird bei zu ra
Entwicklung (wie beim Döbereiner's
Feuerzeug) wieder zurückgedrängt.

Auch bei diesen Apparaten findet
Erhitzung statt, die beim Zurücktreten
Wassers bedenklich hoch werden kann; a
dem findet auch nach dem Zurücktreten
Wassers eine Nachentwicklung statt durc
anhaftende und das dampfförmige W
(vgl. J. 1897, 102), bei Temperaturen
425° auch durch den aus dem Calciumh
abgespaltenen Wasserdampf, so dass auch
Apparate nicht empfehlenswerth sind.

3. Das Calciumcarbid fällt in viel W
Bei diesen Apparaten wird jede schä
Temperaturerhöhung vermieden, so das
(vernünftige Behandlung natürlich v
gesetzt) gefahrlos sind. Fig. 99 zeigt
solchen Apparat, welchen J. Pintsch
wendet. Das Calciumcarbid wird durc
seitliche Oeffnung in den Entwickler eing
und fällt auf einen im unteren Theil
Generators angeordneten drehbaren Rost,
letzterer mittels eines Handgriffes bewege
den kann. Die auf den Rost fallenden Ca

Fig. 99.



2) Vgl. J. 1880, 895; 1882, 1115; 1884, 1294; 1885, 1275.

Erdöl ¹⁾.

7*

nahmen nun als Rohstoff ausschliesslich Erdöl und führten bald grosse Mengen dieses n Leuchtmaterials unter der Bezeichnung Kerosin, Pitt-Oel (vgl. J. 1862, 675), oder raffiniertes Petroleum nach Europa aus.

Die beispiellosen Erfolge in Nordamerika lenkten die Aufmerksamkeit auch auf die Erdölvorkommen in Europa, zunächst auf das galizische Erdöl¹⁾. Die Auffindung des Erdöls in Ropa genannt, scheint hier im 13. Jahrhundert erfolgt zu sein; im J. 1788 wird erwähnt, dasselbe in flachen Gruben gesammelt werde. Im J. 1848 brachten jüdische Geschäftsmänner die schwarzgrüne Ropa zu einem Apotheker in Lemberg, welche die Pharmaceuten Lukasiewicz und Zeh als rohes Bergöl erkannten, destillirten und als Steinöl in den Handel brachten. Es wurde fast ausschliesslich als Heilmittel verwendet; erst im J. 1853 gelang es ihnen, aus dem Rohöl ein zu Beleuchtungszwecken geeignetes Oeldestillat abzuscheiden. A. Schreiner und L. Stiermann in Drohobicz übernahmen nun eine jährliche Lieferung von 100 hk Rohöl über die Nordbahn, und wurde durch diese Nachfrage die Förderung von Erdöl so vergrössert, dass die Bahn im J. 1859 bereits ihren ganzen Bedarf von etwa 550 hk aus Galizien beziehen konnte. Die amerikanischen Oelfunde gaben dieser Erdölindustrie erhöhten Aufschwung; noch im J. 1859 gelang es Heindl, das galizische Oel von dem durchdringenden Geruche zu befreien. Im J. 1863 errichtete Wagemann in Wien seine Raffinerie, und nun hob sich die Gewinnung von Steinöl und Ozokerit so, dass sie jetzt 180 000 t beträgt.

Als im J. 1862 das Erdöl auch in Russland eingeführt wurde, fasste Novosilzoff die Erinnerung an die Beobachtung von Oelquellen, welche er 20 Jahre früher bei den Feldzügen im Kaukasus gemacht hatte, den Entschluss, diese auszubeuten. Die ersten mit amerikanischen Ingenieuren und Arbeitern ausgeführten Bohrungen im Taman-Distrikt hatten keinen Erfolg. Im J. 1865 wurde für das Unternehmen der Bohringenieur Kind, dann der Geologe Hugo Hermann gewonnen. Am 4. Februar 1866 stiess man auf ein hartes Gestein; bald darauf erfolgten mehrere heftige Explosionen, welche das Bohrgerüst hoch in die Luft schleuderten, dann erschien ein Oelstrahl von anfangs etwa 50 m Höhe. Nachdem dann dieses Bohrloch von Kind noch tiefer gebohrt war, lieferte es täglich über 800 t oder jährlich für 8 760 000 Rubel Oel. — Die Mammuthquelle in Baku lieferte anfangs stündlich 500 t Erdöl in einem 67 m hohen Strome (J. 1888, 73). —

Vorkommen. Die Menge des bei Wieze vorkommenden Erdöles wird auf 5 Millionen t geschätzt. Auf den Wiesen bei den Dörfern Oedesse und Edemissen sammelt sich in sog. Oellöchern oder Theerkuhlen Erdöl, welches abgeschöpft wird. Die hier eingerichtete Oelgewinnung (Oelheim) ist leider durch „Gründung“ in Misskredit gekommen (vgl. J. 1883, 11). In der Nähe von Hannover tritt in einem kleinen Brunnen, der im Thon (Senon) steht, ein dunkles Oel zu Tage, das zu Wagenschmiere verwendet wird. Kaum 1 km davon liegt der bekannte Asphaltbruch von Limmer, welcher zum oberen Jura gehört. Ausserdem findet man Asphalt bei Vorwohle im südlichen Hils und Bergtheer bei Verden. Auch die Bohrungen in der Heide in Holstein haben beträchtliche Mengen Erdöl nachgewiesen. Die hier erschlossene 300 m mächtige weisse Kreide enthält etwa 13 Proc. Oel, so dass hier etwa 15 Millionen t Erdöl lagern.

Von deutschen Erdölvorkommen ist besonders zu beachten das Elsasser bei Haguenau, Lobsann, Pechelbronn und Schwabweiler. Hier ist namentlich der miocene Sand von dem Erdöl durchdrungen. Man gewann in Pechelbronn seit dem Jahre 1785, in Schwabweiler seit 1868 mittels 68 und 83 m tiefer Schächte aussickerndes dickflüssiges Erdöl und ölhaltigen Sand. In Schwabweiler abdestillirt wurde. Seit 1889 wird das Erdöl aus 150 bis 300 m tiefen Oelböhrern gewonnen, von denen einige Springquellen liefern (J. 1894, 27; 1895, 17).

Für Oesterreich ist besonders Galizien wichtig (J. 1892, 30). An den südlichen Abhängen der Karpathen erstreckt sich in Ungarn ein Erdölzug, der jedoch noch nicht ausgebeutet wird, namentlich im Gebiet von Buch, Zemplin, Ungh-Bereg bis in die Marmaros nach Siebenbürgen und Oesterreichisch-Schlesien. Erdöl ist ferner nachgewiesen in Niederösterreich, Salzburg, Kärnthen, Tirol, Kroatien, Dalmatien, der Militärgrenze (J. 1888, 1892, 28).

Rumänien hat Erdöl namentlich im District Prahova; jährlich werden etwa 100 000 t Oel gewonnen, welches namentlich in Braila verarbeitet wird. Ausserdem ist Erdöl bei Mănești in der Moldau nachgewiesen (J. 1897, 30).

Griechenland hat auf der Insel Zante bei Keri Erdöl; eine Gesellschaft schöpft jährlich aus einem Brunnen mittels Pumpen etwa 400 Fässer.

Russland hat Erdöl in der Krim, im Kaukasus, namentlich im Gouvernement Baku und auf der Insel Apscheron, berühmt durch die heiligen Feuer, Tiflis u. s. w. Erdöl ist ferner

1) Windakiewicz: Das Erdöl und Erdwachs in Galizien (Wien 1875); J. 1897, 33.

esen in Sibirien an der Petschora und neuerdings reiche Lager von Chandor im Wolga-ernement im Ssamaraschen und Ssimbirskischen Gebiete an der Wolga. Bei Baku springen Oelfontainen von 60 m Höhe und fliesst dann oft die Naphta theilweise unbenutzt ab (J. 1877, 1025; 1882, 1085; 1886, 1075; 1889, 18; 1890, 33; 1892, 28).

In Asien findet sich ferner Erdöl in Ostindien, am Euphrat, bei Doulokee in Persien, Birma (Rangoon), bei Yenau Gyong, auf Java (J. 1897, 36 u. 157), in China und Japan.

In Centralafrika wurde stark paraffinhaltiges Erdöl entdeckt. Auch in Südastralien, Simarocha und auf Neuseeland ist Erdöl gefunden.

Amerika hat Erdöl auf Cuba, Trinidad und Barbados, in Mexiko, Venezuela, Ecuador, (J. 1895, 19), Bolivia, Brasilien und reiche Quellen in der argentinischen Provinz Jujuy. Anders reich an Erdöl ist aber Nordamerika. Die eigentliche Oelregion Pennsylvaniens ist schmaler, etwa 100 km langer Landstrich, der sich in SSW — NNO-Richtung zwischen dem Erie-See und Pittsburg hinzieht. Ohio lieferte 1876 erst 31 763 Fass, 1889 aber 12471 965 Fass (J. 1894, 35). Zwischen dem Eriese und Huronsee in der Grafschaft Enniskillen, namentlich in den Bezirken Bothwell, Lambion und Kent, liegt das technisch wichtige Erdölvorkommen in Westvirginien, Kentucky, Tennessee liefern ebenfalls Oel; Argentinien, Venezuela (J. 1888, 72) verdienen Beachtung.

Entstehung des Erdöles. Nach Berthelot sollen sich im Innern der Erde aus Kohlensäure und Alkalimetallen Acetyläure bilden, die mit Wasserstoff Acetylen (C_2H_2) geben, aus dem Erdöl und theerähnliche Producte entstehen. Diese Hypothese, sowie die von Menzies (J. 1877, 1073) und ähnliche sind sehr unwahrscheinlich. (Vgl. J. 1889, 17; 1890, 1892, 24.) Sicher ist die Bildung von Erdöl durch Zersetzung von Organismen. Nach Huxley sind es ausschliesslich Meerespflanzen, namentlich Algen, bei deren langsamer Zersetzung unter Meerwasser, welchem das die Erdölquellen begleitende Salz entstammt, Gase und bituminöse Stoffe entstanden, die, durch übergelagerte thonige Gebirgsschichten eingeschlossen, Erdöl bildeten. Dieser Ansicht wird entgegengehalten, dass Steinöl auch oft unmittelbar aus Steinkohlenflötzen hervortritt, welche aus Landpflanzen gebildet worden sind. Auch Dakiwicz hält das Erdöl lediglich pflanzlichen Ursprunges, da dasselbe kein Ammoniak enthält.

Im Gegensatz hierzu meint Höfer, man dürfe nur thierische Reste (Saurier, Fische, Musken) als Ausgangspunkt zur Erklärung der Erdölbildung mit Sicherheit voraussetzen, aus denen sich unter Mitwirkung der Erdwärme durch eine allmähliche Destillation unter entweichendem Drucke das Rohöl gebildet hat. — Schon früher hatte Bertels angegeben, dass Naphta im Kaukasus durch die Zersetzung von Mollusken entstanden sei. — Nach Müller (J. 1878, 1113) häuften sich am Boden der Urmeere die zahllosen thierischen Leichen ganzer Lebensperioden an, wurden mit Schlamm bedeckt und bildeten nun durch langsame Zersetzung das Erdöl. Nach Fraas entstammen die in Syrien auftretenden bituminösen Ablagerungen (Asphalt u. s. w.) der Thierwelt des Kreidemeeres. Der in den oberen Schichten der Kreideformation vorkommende, von Erdöl begleitete Asphalt in Limmer bei Hannover ist ebenfalls thierischen Ursprunges. Diese Theorie ist neuerdings durch sorgfältige Versuche von Engler (J. 1888, 62; 1889, 14; 1892, 23; 1893, 61; 1896, 22) wesentlich unterstützt, indem er zeigte, dass thierische Fette durch Destillation unter Druck in künstliches Erdöl übergeführt werden können. Berücksichtigt man, dass unsere Erdrinde gewaltige Ablagerungen von Muschelkalk, von Fischschuppen u. s. w. aufweist, so spricht es für den Zusammenhang der Restproducte dieses Lebens mit dem Erdöl, dass wir fast überall mit dem letzteren Wasser auftreten sehen, welches sich durch einen ganz besonders hohen Salzgehalt auszeichnet.

Erdölgewinnung. Das Erdöl wird fast ausschliesslich durch tiefe Bohrlöcher gewonnen. Es ist bemerkenswerth, dass die früher so ergiebige, nördlich von Franklin gelegene Oelregion Pennsylvaniens innerhalb zehn Jahren fast völlig erschöpft ist, dass nur noch südlich gelegene untere Oelregion Erdöl liefert. Die Quellen in Canada versiegen im Durchschnitt nach drei Jahren. Da das gesammte Ertragniss einer Quelle im Durchschnitt 10 540 hl beträgt, 15 Proc. der Bohrungen in Pennsylvanien aber resultatlos bleiben, so berechnet Höfer Selbstkosten für 1 hl Rohöl zu 5,8 Mark an der Quelle, nach dem Transport desselben mittels eiserner Röhren stellt sich der Preis für den Unternehmer am Bahngeleise auf 6,5 Mark oder für 1 Fass (1 Barrel oder Fass = 42 Gallons = 159 l) auf 2,58 Dollar. Für Galizien ergibt sich nach Strippelmann der Selbstkostenpreis von 100 k Rohöl zu 6,1 Mark.

Die Production an Rohöl in Pennsylvanien stieg von 1859: 2000 Fass (zu 159 l) bis 1890 auf 21 Millionen Fass. Die Erdölproduction der Vereinigten Staaten betrug nach Rothwell 8 364 631 t.

Erdölproduction der ganzen Erde betrug etwa (je 1000 t):

1870	840
1875	1 940
1880	4 310
1885	5 200
1890	12 000
1895	14 000
1896	15 000

Davon lieferte Russland (Kaukasus):

1860	1 500 t
1870	28 728
1880	358 300
1890	3 985 911
1896	6 650 000

Erdölproduction und Einfuhr betrug für Deutschland:

	Production	Menge	Einfuhr Werth (1000 Mark)
1880	1 309 t	266 587 t	48 652
1885	5 815	482 189	69 918
1890	14 900	646 804	73 089
1895	17 051	—	76 321
1896	20 395	—	74 790
1897	—	—	80 000

Galizien lieferte 1880 32 000 t, 1890 130 000 t, 1896 188 600 t Erdöl; Rumänien jährlich etwa 100 000 t.

Naturgas. Im September 1886 wurde das erste erfolgreiche Bohrloch zu Erie (Delaware Caj.) abgeteuft; die dermalige Bohrlochzahl wird auf 1500 geschätzt. Das Gas ist etwa 13 000 qkm, die Hälfte gab „gasers“ (Gasbohrungen) erster Güte, welche 243 bis 300 m Tiefe haben und durchweg ihr Gas aus dem Trenton-Kalkstein (Silur, D. Barr.) bekommen, dies auch in Ohio der Fall ist, wodurch auch die grosse Aehnlichkeit der Zusammensetzung erklärt wird:

	Ohio			Indiana			
	Fastoria	Findlay	St. Mary's	Muncie	Anderson	Kokoma	Marengo
Wasserstoff	1,89	1,64	1,94	2,35	1,86	1,42	1,10
Sumpfgas	92,84	93,35	93,85	92,67	93,07	94,16	92,84
Oelbildendes Gas . .	0,29	0,35	0,20	0,25	0,47	0,30	0,20
Kohlenoxyd	0,55	0,41	0,44	0,45	0,73	0,55	0,40
Kohlensäure	0,20	0,25	0,23	0,25	0,26	0,29	0,20
Sauerstoff	0,35	0,39	0,35	0,35	0,42	0,30	0,30
Stickstoff	3,82	3,41	2,98	3,53	3,02	2,80	3,80
Schwefelwasserstoff .	0,15	0,20	0,21	0,15	0,15	0,18	0,10

Der Werth dieses natürlichen Gases, welches für Dampfkessel, Schmelzöfen u. dgl. verwendet wird, wurde im J. 1888 auf 23 Millionen Dollar geschätzt, 1896 nur noch auf 13 Millionen, da der Gasdruck bedeutend nachgelassen hat, so dass diese Kraftquelle bald wieder versiegt wird. (J. 1887, 87; 1890, 40; 1894, 50; 1897, 158.)

Erdöl ist eine dünnflüssige bis butterartige, wasserklare bis schwarze Flüssigkeit, häufig mit einem blauen Schiller, deren spec. Gewicht meist zwischen 0,8 und 0,96 schwankt.

Nach Boussingault enthält das Oel von Pechelbronn Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} , das Petrolen entspricht der Formel C_9H_{16} ; Blanchet und Scherer fanden bei ihren Untersuchungen Verbindungen C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2} , Warren, De Rue und Müller C_nH_{2n} und C_nH_{2n+1} . Das Oel aus Seheide entspricht C_nH_{2n} , nach den Untersuchungen von Uelsmann entspricht dasselbe aber der Reihe C_nH_{2n+2} . Bussenius stellte aus den zwischen 90° und 140° siedenden Producten angeblich Trinitropetrol $C_8H_7(NO_2)_3$ her, nach Eisenstuck ein Gemenge vorwiegend

(NO₂)₃ und C₈H₇(NO₂)₃. Nach Le Bell besteht das Steinöl des Niederrheins aus Kohlenwasserstoffen der Sumpfgas- und Aethylenreihe; Joffre fand im Erdöl von Grèze la Grue und Cordesse Kohlenwasserstoffe, die von Schwefelsäure absorbiert werden, der Reihe C_nH_{2n} und nicht davon gelöste der Reihe C_nH_{2n+2}, namentlich von C₈ bis C₁₇H₃₆. In dem pennsylvanischen Erdöl fand Warren C₆H₁₄, Pelouze Cahours als flüchtigsten Bestandtheil C₅H₁₂, Lefébure C₄H₁₀ und C₃H₈, Childs C₃H₈ und C₂H₆. Nach den Untersuchungen von Chandler und Schorner enthält das Oel folgende Kohlenwasserstoffe:

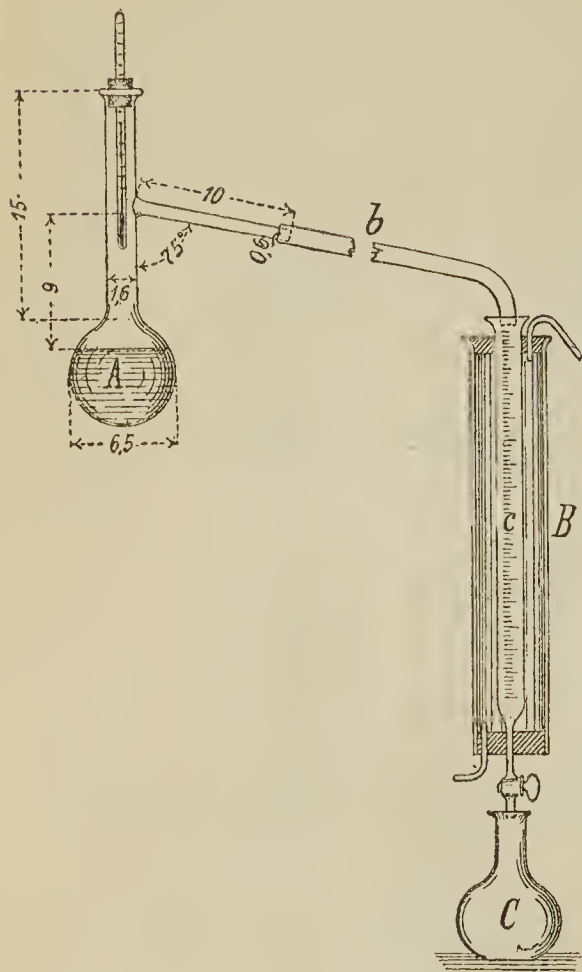
Namen (C _n H _{2n+2})	Formel	Siedepunkte	Spec. Gewicht	Namen (C _n H _{2n})	Formel	Siedepunkte	Spec. Gewicht
Gas	C ₂ H ₆	Gas	—	Aethylen . .	C ₂ H ₄	Gas	0,978
Propyl . .	C ₃ H ₈	— 17°	—	Propylen . .	C ₃ H ₆	— 18°	—
Butyl . .	C ₄ H ₁₀	+ 1	0,600	Butylen . .	C ₄ H ₈	+ 3	—
Amyl . .	C ₅ H ₁₂	30	0,628	Amylen . .	C ₅ H ₁₀	35	0,663
Hexyl . .	C ₆ H ₁₄	69	0,664	Hexylen . .	C ₆ H ₁₂	69	—
Heptyl . .	C ₇ H ₁₆	97,5	0,699	Heptylen . .	C ₇ H ₁₄	95	—
Octyl . .	C ₈ H ₁₈	125	0,703	Octylen . .	C ₈ H ₁₆	104	—
Nonyl . .	C ₉ H ₂₀	136	0,741	Nonylen . .	C ₉ H ₁₈	140	—
Dekyl . .	C ₁₀ H ₂₂	158	0,770	Dekatylen . .	C ₁₀ H ₂₀	160	—
Undekyl . .	C ₁₁ H ₂₄	182	0,765	Endekatylen .	C ₁₁ H ₂₂	195	0,782
Dodekyl . .	C ₁₂ H ₂₆	198	0,776	Dodekatylen .	C ₁₂ H ₂₄	216	—
Tridekyl . .	C ₁₃ H ₂₈	216	0,792	Dekatritylen .	C ₁₃ H ₂₆	235	0,791
Tetradekyl . .	C ₁₄ H ₃₀	238	—	Ceten . . .	C ₁₆ H ₃₂	275	—
Pentadekyl . .	C ₁₅ H ₃₂	258	—	?	C ₂₀ H ₄₀	—	—
Hexadekyl . .	C ₁₆ H ₃₄	288	—	Ceroten . .	C ₂₇ H ₅₄	—	—
Heptadekyl . .	C ₁₈ H ₃₈	317	—	Melen . . .	C ₃₀ H ₆₀	375	—
Octadekyl . .	C ₂₀ H ₄₂	—	—				
Nonadekyl . .	C ₂₇ H ₅₆	—	—				
Eicosyl . .	C ₃₀ H ₆₂	370	—				

In russischem Petroleumäther überwiegen die nicht normalen Paraffinkohlenwasserstoffe (J. 1897, 61). Normale aromatische Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe sind ebenfalls in allen Oelen aufgefunden worden; ähnlich verbreitet dürften das Naphthalin und seine Abkömmlinge, sowie die wasserstoffarmen Condensationsproducte des Naphtene sein (J. 1888, 67; 1894, 37; 1897, 61). Zalosiecki (J. 1894) hat im Erdöl Naphtene und Terpene nach. Phenole und organische Säuren sind zwar ebenfalls vorhanden, doch bedürfen diese noch eingehenderer Untersuchung. Unter den Kohlenwasserstoffen sind wahrscheinlich Isomere der Oelsäuren (Carbonsäuren der Naphtene) (J. 1896, 30), auch Fettsäuren vertreten. Ebenso wie die Menge dieser Säuren wechselt auch der Gehalt der Erdöle an asphaltartigen Stoffen, welche als Oxydationsproducte aufzufassen sind. Endlich enthalten sämtliche Erdöle Schwefel, nach Berzelius (J. 1896, 29; 1897, 61) als Alkylsulfide, einige auch Stickstoff (J. 1890, 33). Durch fractionirte Destillation von amerikanischem Rohöl erhält man im Durchschnitt folgende Producte:

	Procent	Siedepunkte	Spec. Gewicht
Gas	—	— 18°	0,625
Propyl	1,5	— 49°	0,665
Naphtha	10	82° bis 150°	0,706 bis 0,742
Paraffin	4	—	—
Terpene	55	etwa 176°	0,804
Paraffinöl	19,5	300°	0,85 bis 0,88
Residuum und Verlust	10	—	—

Engler verwendete ein rundes Siedekölbchen *A* (Fig. 100) von 6,5 cm Durchmesser, 1,5 cm weitem, 15 cm langem Hals; Höhe des Entbindungsrohres für die Dämpfe über obersten Theil des Kölbchens 6,5 cm. Als Kühlapparat dient das 1 cm weite und im Ganzen 45 cm lange Kühlrohr *b*, zur Aufnahme der Destillate die Glashahnbüchse *c* im Kühlcylinder *B*. Hierbei können die Fractionen leicht gewaschen und in dem untergestellten Kölbchen gewogen werden. Für jede Destillation wurden 100 g Oel genommen und so rasch destillirt, dass minutlich bis 2,5 cc übergingen. Bei jedesmaligem Erreichen eines Fractionspunktes wurde die Lampe weggenommen, das Thermometer um mindestens 20° sinken gelassen, bis zum selben Fractionspunkt so lange wieder erhitzt, als noch merkliche Mengen übergingen. In dieser Weise untersucht, ergaben verschiedene Erdöle in Fractionen von 20 zu 20° zerlegt, die in untenstehender Tabelle zusammengestellten Resultate in g.

Fig. 100.



Rechnet man die unter 300° siedenden Theile zusammen, so ist unter den gewöhnlichen Erdölen das Tegernsee das leichteste (67 Vol.-Proc.), es folgt unter den deutschen alsdann das der neuen Springquelle (N. 213) von Pechelbronn (39 Vol.-Proc.); das Oelheimer (32 Vol.-Proc.) und das ältere Pechelbronner (N. 146) sind ziemlich gleich schwer. Mit dem neuen Pechelbronner Springquellenöl sehr nahe verwandt ist das in neuerer Zeit zu Ohlungen nächst Hagenau abgebohrte Erdöl. — Die verschiedenen Rohöle sind sehr verschieden zusammengesetzte Gemische von Kohlenwasserstoffen verschiedenen Siedepunktes. (Vgl. J. 1833; 1895, 41.)

Rohes Erdöl von	Spec. Gew. bei 17°	Beginn des Siedens °	Bis 130°	130/150°	150/170°	170/190°	190/210°	210/230°	230/250°	250/270°	270/290°	290/300°	Bis 150° (Essenzen)	150/300° (Brennöl)
Pechelbronn (Elsass) I	0,906	155				0,9	1,4	3,2	4,4	4,9	5,4	4,6	—	24,8
Bohrloch 146														
Pechelbronn II	0,885	98	4,3	2,8	3	3,2	2,9	2,9	2,4	3,6	3,7	2,6	7,1	24,3
Bohrloch 213														
Oelheim (Hannover)	0,899	170	—	—	—	3,2	2,6	4,8	3,4	4,3	4,3	1,8	—	24,4
Tegernsee	0,815	55	11,7	6,1	4,8	4,2	3,7	4,3	4,5	5,1	4,7	2,9	17,8	34,4
Pennsylvanien I	0,8175	82	10	4,6	4	4	4,1	4,5	3,8	5	4,0	1,7	14,6	31,1
Pennsylvanien II	0,8010	74	16,8	4,7	3,2	3,3	4,8	4,3	4,2	3	3,9	2,5	21,5	29,2
Galizien (Sloboda)	0,8235	90	11,3	7,6	7,6	5,2	5,3	5,6	5,5	5,6	2,8	0,45	18,9	38,05
Baku (Bibi-Eybot)	0,8590	91	11	5,7	4,9	5,1	4,1	4,2	4,2	4,7	3,1	0,9	16,7	31,2
Baku (Balekhani-Sabuntschi)	0,810	105	2,7	3,4	4,3	4	4,3	4,1	5,6	4,1	4,6	1,6	6,1	32,6

Verarbeitung. Nach Engler enthalten 100 Th. Roherdöl:

	Pennsylvanien	Galizien	Rumänien	Elsass
Leichtflüchtige Oele	10 bis 20	3 bis 6	4	—
Leuchtöl	60 „ 75	55 „ 65	60 bis 70	35 bis 40
Rückstände	5 „ 10	30 „ 40	25 „ 35	55 „ 60

grösseren Raffinerien Baku's fand Engler (J. 1886, 1077) nur die folgenden Kesselformen: 1) Stehende schmiedeiserne Kessel, von cylindrischer Gestalt, etwa ebenso hoch als weit, mit nach oben gewölbtem Boden und gewöhnlichem Helm, welcher nach dem Kühler führt. Fassungsraum bei $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$ Füllung 100 hk. Die Feuerung erfolgt mit Naphtarückständen. — 2) Der sogen. Kastenkessel (Fig. 101 und 102) besteht aus dem aus Schmiedeisenplatten genieteteten, in den grössten Ausführungen 7 m langen, 4 m breiten, 3 m hohen (von der tiefsten Stelle des Bodens bis zum Helm) kastenförmigen Kessel A

Fig. 101.

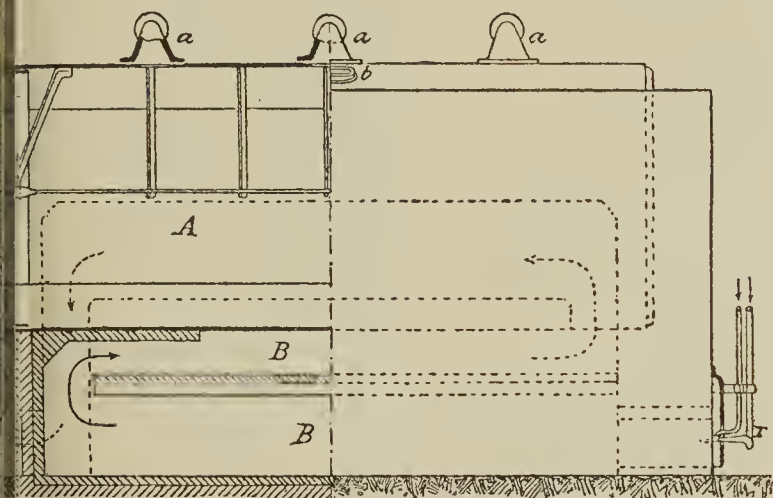
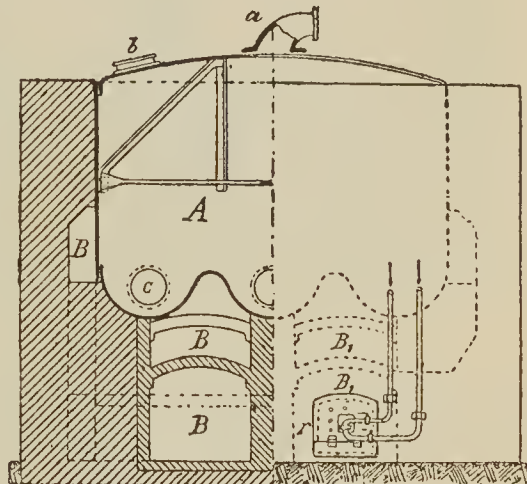


Fig. 102.



der Breite nach dreifach gewelltem Boden, schwach nach oben gewölbtem Helm und den drei Helmen *a*, welche die Dämpfe nach dem Kühler abführen; *b* ist Arbeitsöffnung, *c* sind drei Ablassstutzen für die Rückstände. Die Anordnung der Feuerzugen des Kessels, desgleichen die Einmauerung mit Feuerzügen *B* und *B₁*, sind aus den Figuren leicht zu entnehmen. Von dem Rückstandsbrenner *r* (Fig. 108) aus, deren zwei neben einander vorhanden sind und welche in die überwölbten Feuerkanäle *B*, *B₁* einmünden, schlägt die Flamme zum Schutze des Kesselbodens unter feuerfesten Gewölben hindurch, wendet sich am Ende des Kessels, dessen Ende hier auch noch mit feuerfesten Steinen verkleidet ist, wieder nach vorn, um dann die Höhe zu steigen und zu beiden Seiten des Kessels sich zuerst wieder rückwärts, dann abwärts zu wenden und durch den Feuerkanal *B₂* in den Schornstein zu entweichen. Die Destillation wird durch Einleiten gespannten Wasserdampfes unterstützt. Das Fassungsvermögen eines solchen Kessels (kleinere Sorte) von etwa 350 hk bei einer Füllung mit 300 hk Rohöl können in 24 Stunden $2\frac{1}{2}$ Destillationen auszuführen, also 700 bis 800 hk Rohnaphta destilliert werden, was einer ungefähren täglichen Erzeugung von 200 bis 250 hk Kerosin entspricht. Die frühere Einmauerung, bei welcher die Stützmauern in die Vertiefungen des gewellten Bodens eingriffen, so dass die Feuerzugen nach unten frei lagen und drei Feuerräume entstanden, hat man wegen der Zerstörung des Kesselbodens verlassen. — 3) Walzenkessel. Ein solcher Kessel hat eine cylindrische Gestalt und ist in Fig. 103 u. 104 (S. 106) in Querschnitt und Aufriss dargestellt. Als Material dienen ebenfalls 10 mm dicke Schmiedeisenplatten; die Länge schwankt zwischen 5 und 6 m, der Durchmesser zwischen 2 und 3 m; die Kessel fassen bei $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$ Füllung etwa 170 hk (1000 Pud), die grössten 270 hk. Der Kessel *A* liegt an beiden Enden auf eingemauerten Schienen *a* auf und ist ausserdem durch eine Reihe neben einander an den Kessel genieteteter Lappen im Mauerwerke gehalten. Gegen Uebersteigen der Flüssigkeit ist ein grosser Dom *B* aufgesetzt, durch welchen die Oeldämpfe durch eine Oeffnung *c* in eine eiserne Rohrleitung von gleicher Grösse entweichen, durch welche sie dann nach dem Kühler geführt werden. Der

Rückstandsbrenner wird bei C eingeführt, seine Flamme schlägt zunächst unter dem Gewölbe hindurch, tritt am entgegengesetzten Ende über das Gewölbe in den Raum und zieht in entgegengesetzter Richtung unmittelbar unter dem Kessel nach vorn, vert

Fig. 103.

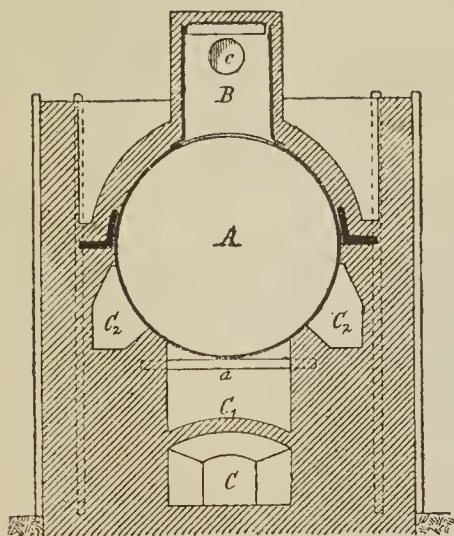
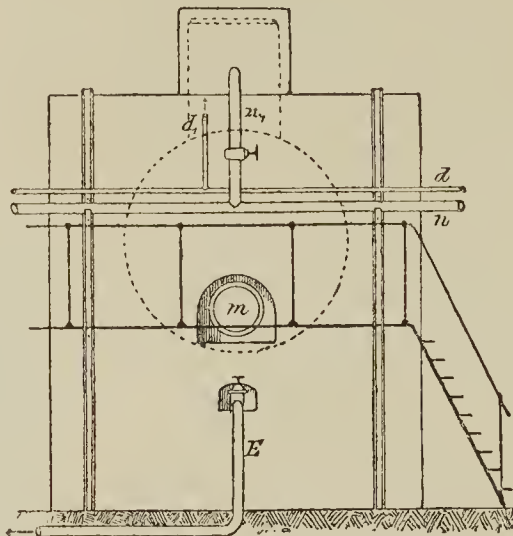


Fig. 104.



sich hier, um in ursprünglicher Richtung zu beiseiten des Kessels, durch C_2 , in den gemeinsamen Abzugskanal und in den Schornstein zu gelangen. Falls man die Rückstandsf Flamme unmittelbar, also ohne Schutzgewölbe, unter dem Kesselboden treten lässt, muss der bedeutenden Hitze wegen der Brenner mindestens 1,75 m unterhalb des Kesselbodens angebracht sein. In den meisten H

nerien steht immer eine grössere Zahl Destillirkessel neben einander und hinter selben läuft ein gemeinsames Rohr n mit Naphta hinweg, von welchem aus Zweigrohre n_1 zur Speisung der einzelnen Kessel abgehen, desgleichen ein Dampfrohr d_1 mit Zweigrohr d_2 , um die Destillation in jedem einzelnen Kessel durch Einleitung des gespannten Dampf unterstützen zu können. E ist das an der tiefsten Stelle des Kessels eingesetzte Abflussrohr für die Rückstände. Das Mannloch m dient zum Reinigen des Kessels. Als Kühler werden bei der Kerosindestillation durchweg Wasserkühler verwendet; sie sind in den meisten Fabriken hinter den Destillirkesseln aufgestellt und stehen mittels eiserner Röhren mit den Kesselhelmen unmittelbar oder unter Einschaltung von ein oder zwei Dephlegmatoren in Verbindung.

Von sonstigen Destillirkesseln ist der Flammrohrkessel von Popelka zu erwähnen, bei welchem in dem unteren Theile des elliptischen Kessels ein Feuerrohr a (Fig. 105 und 106) eingebaut ist, welches durchgehends geschweisst ist, an dessen Ende ein angeschweisstes Wellrohr b sich befindet und welches an einen vorderen und hinteren Boden angeschweisst ist, der mit dem eigentlichen Kesselboden vernietet ist. Die Einschaltung des Wellrohrstückes hat den Zweck, die Dilation des Feuerrohres zu ermöglichen. Aus demselben Grunde sind die Böden g des Kessels flach durchgeführt. Hierdurch erhält man einen niet- und nahtlosen ersten Feuerzug. Der zweite Feuerzug bestreicht die seitlichen Wände des Kessels durch die Kanäle c , und auch bei diesem treffen die Heizgase bei einer Kessellänge bis 7 m ausser einigen Bodennieten auf Quernaht und Niete. Dasselbe gilt auch für den dritten Zug d , welcher unterhalb des Kessels geführt ist. Durch die stetige Wallung des Rohpetroleums oberhalb des Feuerrohres und in Folge dessen convexer Form soll sich der ausscheidende Koks am untersten Punkt des Kessels ansammeln, wo ein Ausglühen der Bleche im dritten Feuerzug ausgeschlossen ist. Um die freie Ausdehnung des Destillirkessels zu ermöglichen, doch die Vorfeuerung vor zerstörenden Wirkungen zu schützen, ist das erste Paar e bei der Vorfeuerung starr mit dem Mauerwerk verbunden, die anderen Paare sind jedoch mit Rolllagern versehen. (J. 1895.)

Rückstandsfeuerung. Bei dem fast gänzlichen Mangel an Holz und Kohlen in der Umgebung Baku's hat man sich in den dortigen Raffinerien von Anfang an darauf eingerichtet, die bei der Destillation in grosser Menge (etwa 55 bis 60 P. hundert hinterbleibenden schwersiedenden Rückstände, dortselbst von den tartarischen Arbeiter

ud“, von den Russen „Astatki“ genannt, als Brennstoff zu benutzen. Für
 stillation von 100 Th. Rohnaphta auf Kerosin werden 3 bis 4 Th. Rückstände
 cht. — Der Rückstandsbrenner, dort „Forsunka“ genannt, kommt in

Fig. 105.

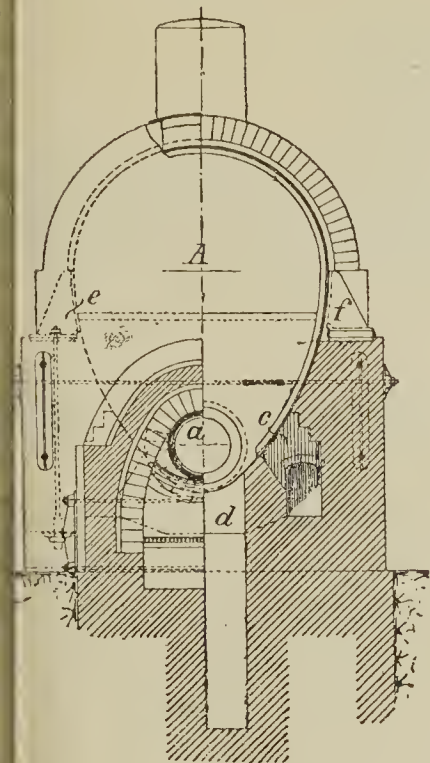
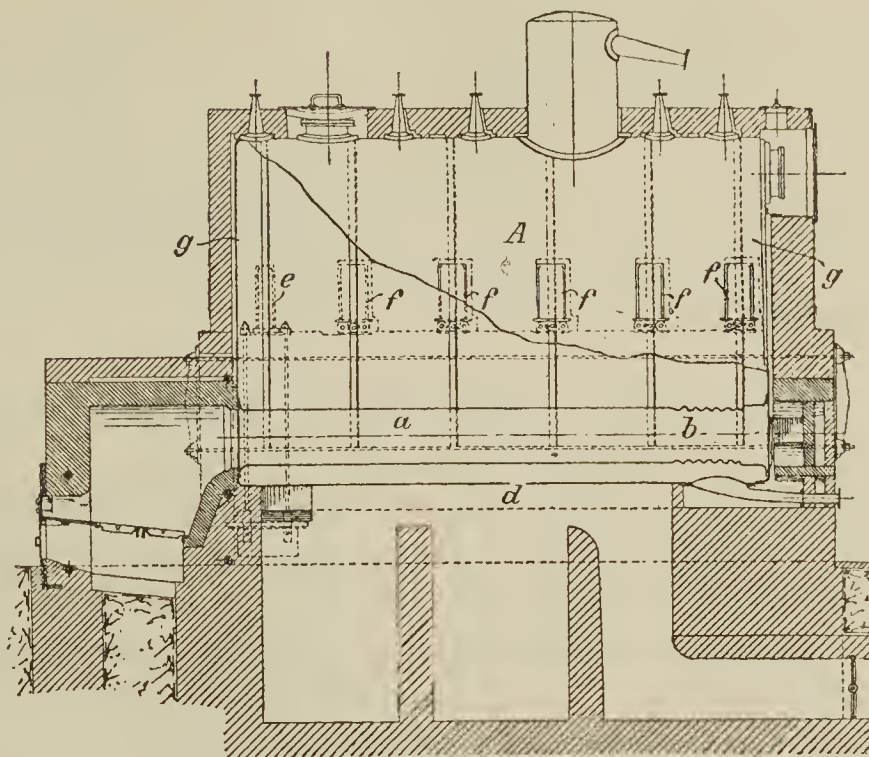


Fig. 106.



verschiedenartigsten Formen zur Anwendung. Immer läuft es darauf hinaus, dass
 Rückstände durch gespannten Wasserdampf zerstäubt und dann verbrannt werden.
 lung mittels Luft hat sich nicht bewährt; die frei zutretende Luft reicht zur
 nnung vollständig aus und schon dabei können Flammentemperaturen erzielt
 , welche das Schmiedeeisen zum Schmelzen bringen. Aus diesem Grunde müssen
 esselboden, Heizröhren u. dgl. vor zu unmittelbarer Berührung mit der Flamme der
 ka geschützt werden. Die Fig. 107 (S. 108) zeigt eine in Baku vielfach verwendete
 ka; sie besteht aus dem 26 mm lichtweiten Eisenrohre *D*, das an seinem vorderen
 latt geschlagen ist, so dass nur noch ein etwa 0,5 bis 1 mm weiter Schlitz offen
 durch welchen der durch dieses Rohr geleitete Wasserdampf hervordringen
 Die Zuleitung der Rückstände erfolgt durch Rohr *N*, wobei das aus demselben
 sende dicke Oel in einem napfartigen Aufsatz sich vertheilt, um am vordersten
 über den Dampfschlitz herunter zu fließen, durch den ausströmenden Dampf aufs
 zerstäubt und dann verbrannt zu werden. Die Anordnung dieser Forsunka
 einem Destillirkessel ergibt sich aus Fig. 101 und 102 (S. 105). Je nachdem
 Röhre *D* die Form von Fig. 108 (S. 108) ertheilt, nimmt der entstehende Flammen-
 eine mehr spitze, breite oder mittlere Form an. Durch Hähne, welche sich in
 Elängerung der Röhren *N* und *D* finden, wird der richtige Zutritt von Dampf und
 anden geregelt. — Eine zweite häufig angewendete Forsunka, System *Brand*, ist
 109 (S. 108) abgebildet. Durch das Gussstück *a* aus Messing gehen Röhren *b* und *m*
 h, erstere für die bei *N* eintretenden Rückstände, letztere für Wasserdampf, der
 Zutritt. Die Rückstände treten durch einen ringförmigen, mittels Kegels *f* vom
 und Spindel *g* zu verstellenden Schlitz aus, während der Dampf durch einen
 en angeordneten Schlitz entweicht. Zwischen Kegel *f* und dem ebenfalls ver-
 en Kopfstück *i* vermischen sich beide und treten bei *s* als feiner Strahlenbüschel
 welcher angezündet wird. Die Regelung von Dampf und Rückständen erfolgt
 mittels der Hähne *o* und *l*, welche bei Gebrauch des Brenners vollständig

geöffnet sind, sondern durch das Verstellen des Kegels *f*. Die Vorzüge der Forsunk Feuerung bestehen in sehr hoher Heizkraft, geringem Raume für den Brennstoffvorrath

Fig. 107.

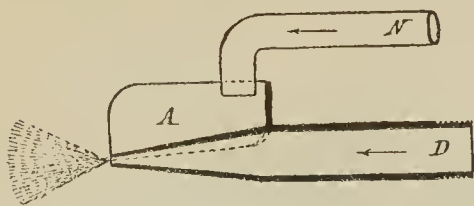
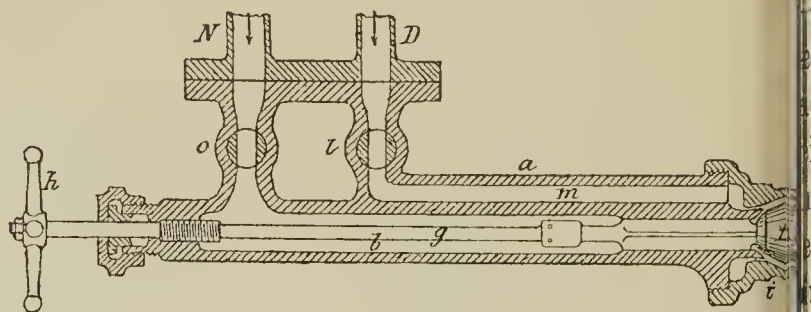


Fig. 108.



Fig. 109.



und für die Feuerung selbst, leichter Bedienung und Regulirbarkeit, sowie eine rauchfreier Verbrennung. (Vgl. J. 1893, 63.)

Bei der absatzweisen Destillation werden in kleinen Anlagen Bakstein- oder Eisenkessel, in den grösseren Raffinerien sowohl diese, als auch die sogen. Waggonkessel neuerdings jedoch meist die Walzenkessel verwendet. Die Rohnaphta wird in den kleineren Anlagen aus dem eisernen Behälter unmittelbar in die Destillirkessel geleitet, die Forsunka (Brenner) wird angezündet, dadurch der Destillationsprocess eingeleitet und so lange fortgesetzt, als noch Leuchtöl übergeht. — Jede grössere Raffinerie besitzt einen oder mehrere frei stehende eiserne Behälter, worin die Naphta vor der Destillation zum vollständigen Absetzen von Sand, Wasser u. dgl. vor ihrer Weiterverarbeitung immer einige Tage ruhig stehen soll. Diese Behälter stehen entweder so hoch, dass die Naphta durch die unten abzweigende Eisenrohrleitung von selbst in die Destillirkessel abläuft, oder aber es sind Pumpen, bez. Druckkessel in die Leitung eingeschaltet, durch welche die Naphta gehoben werden kann. Ausserdem fliesst die letztere in besser eingerichteten Anlagen nicht unmittelbar in die Destillirkessel, sondern vorher mittels der von vorausgehenden Destillationen stammenden, sehr heissen Rückstände auf 80 bis 130° vorgewärmt. Es geschieht dies entweder in der Weise, dass man die Rohnaphta in Röhren durch die in grossen Behältern befindlichen Rückstände hindurchfliessen lässt, oder aber, indem man umgekehrt die heissen Rückstände auf dem Wege ihrer Ableitung aus dem Destillirkessel in die Aufbewahrungsbehälter in eisernen Röhren durch grosse Kasten aus Eisenblech hindurch leitet, in welchen sich die zu destillirende Rohnaphta befindet. Durch dieses Vorwärmen erzielt man den doppelten Vortheil einer Ersparung an Heizmaterial, sowie einer Schonung des Destillirkessels, welcher, selbst noch heiss, auf diese Art vor zu plötzlicher Abkühlung geschützt wird. Die kalte oder vorgewärmte Rohnaphta wird in den Destillirkessel bis zur $\frac{4}{5}$ Füllung desselben eingeleitet. Noch während des Füllens wird die Forsunka angezündet und erst wieder gelöscht, wenn die letzten Theile Kerosin übergegangen sind. Der bei der Kerosindestillation allgemein verwendete gespannte Dampf wird entweder bald nach Anheizen des Kessels, oder erst später angestellt und tritt dann durch ein der ganzen Länge des Kessels nach liegendes, siebförmig durchlochstes Eisenrohr in die Naphta ein. Die aus dem Kessel entweichenden Dämpfe gehen entweder unmittelbar in den Kühler, oder, wie bereits erwähnt, erst in die Separatoren, wo die schwereren Theile zurückgehalten werden. Beim Auslaufe des Oeles wird dessen specifisches Gewicht unter ununterbrochener Prüfung gehalten und je nach dem Befunde leitet man das Product in Rinnen, welche nach den Behältern für Benzine oder Kerosine führen. Seltener für die Benzine, meist dagegen für die Kerosine theil-

ablauf noch in verschiedene Unterfractionen, durch deren Vermischung in bestimmten Verhältnissen man dann die Handelsmarken verschiedenster Art herstellt: die aus nur aus den Mittelfractionen, den sogen. Herzbestandtheilen, die geringsten Anfangs- und Endfractionen unter Ausschluss der Herzbestandtheile, mittlere durch Untereinandermengen der verschiedensten Theile (vgl. J. 1897, 42 u. 43). Die meist über 300° heissen Rückstände lässt man durch Oeffnen des Ablassventils unmittelbar oder unter Benutzung ihrer Hitze zum Vorwärmen der Naphta in dicke und gut cementirte Behälter ablaufen. Der leere Kessel bleibt zur Abkühlung einige Zeit offen stehen; alsdann wird er wieder frisch gefüllt. In 24 Stunden kann durchschnittlich 2½, höchstens 3 Destillationen ausgeführt werden. Die je Füllung Rohöl beträgt in den stehenden Kesseln (in grossen Fabriken) 80 bis 100 in den Waggonkesseln 300 bis 400, in den Walzenkesseln 170 bis 270 hk, woraus die tägliche Leistung unter Annahme von 27 bis 33 Proc. Kerosinausbeute leicht zu berechnen lässt.

Die stetige Destillation kommt in Walzenkesseln, welche 170 bis 200 hk fassen, zur Ausführung; 18 solcher Kessel, welche in einer Reihe neben einander aufgestellt bilden immer ein System, in dessen ersten Kessel die Naphta einfliesst, von da zum zweiten übertritt u. s. w., um aus dem letzten, dem 18., von den leichten Oelen befreit, als Rückstand abzulaufen. Jeder folgende Kessel liegt 10 Centimeter tiefer als der vorhergehende. Die 4 ersten Kessel, etwas grösser als die 14 folgenden, haben eine Feuerung nach Art der Cornwallkessel und dienen zum Abtreiben des Benzins, überhaupt der leichten Oele, weshalb sie kurzweg „Benzinkessel“ genannt werden, während aus den folgenden, den „Kerosinkesseln“, das Rohöl abdestillirt wird. Ihre allgemeine Form entspricht den Figuren 103 u. 104 (Fig. 16).

Auf die Vorschläge zur ununterbrochenen fractionirten Destillation des Erdöles von Mason (J. 1893, 64) und Schuchow (J. 1888, 75; 1893, 66) sei verwiesen.

Die chemische Reinigung des durch die Destillation gewonnenen Kerosins geschieht in den Raffinerien von Baku durch eine Behandlung des Oeles mit Schwefelsäure, Natron und Wasser bewerkstelligt. Die Apparate bestehen durchweg aus zwei thalartig übereinander aufgestellten eisernen Behältern von cylindrischer Gestalt mit schichterförmigem Boden und Ablassventil an der tiefsten Stelle desselben, so dass der Inhalt des höher stehenden Behälters bequem nach dem tieferen und von diesem in einen Sammelbehälter zur Aufbewahrung abgelassen werden kann. Je nach Umfang des Betriebes fasst ein solcher Behälter in den grösseren Raffinerien 1000 bis 2000 hk. Der höher stehende Behälter, welcher zur Behandlung des Oeles mit Schwefelsäure dient, ist mit Blei ausgeschlagen; ausserdem liegt über demselben ein Kranz aus Röhren, aus welchem die Schwefelsäure durch feine Löcher zugeleitet werden kann, ferner ein Drehkreuz zum Ausspritzen von Wasser nach Art eines Perrot'schen Wasserrades und endlich ist jeder Behälter, da das Ganze im Freien steht, mit Blechdach versehen, welches entweder unmittelbar auf dem Behälter aufsteht oder aber zur besseren Beobachtung des Inhaltes in 0,5 bis 1 m Höhe darüber. Zum Schutze vor den bei der chemischen Reinigung entweichenden Dämpfen ist dann der Zwischenraum zwischen Behälter und Deckel wohl auch mit Glasfenstern versehen und befinden sich im Deckel Klappen, welche während des Processes geöffnet werden. Die Mischung des Oeles mit den Chemikalien erfolgt mittels Luft, welche aus einer Druckpumpe kommt und durch ein senkrecht bis zur tiefsten Stelle des Kessels eingesetztes Blei- bez. Eisenrohr, welches unten entweder in Gestalt einer sog. T-Verzweigung oder auch nur, der häufigere Fall, gerade abgeschnitten ist, eintritt.

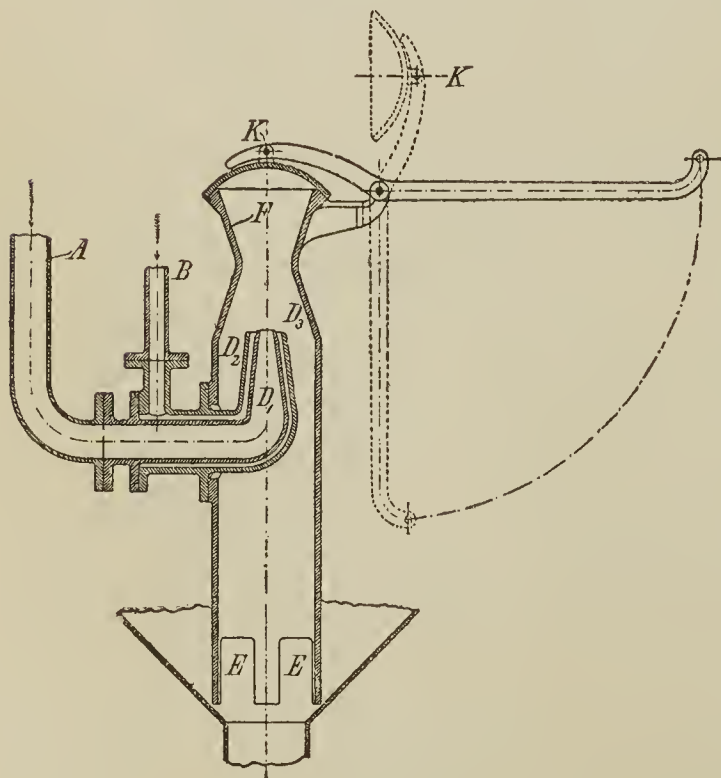
Zur Beobachtung und Bedienung der Apparate laufen um den Rand der Be-
eiserne, durch Treppen zu ersteigende Galerien herum.

Zuerst erfolgt die Säuerung des Oeles durch innige Mischung desselben
concentrirter Schwefelsäure von mindestens 92 Proc. Hydratgehalt. Die Meng
Schwefelsäure wechselt und muss um so grösser genommen werden, je rascher d
destillirt worden ist. Die geringste Menge war 0,6 Proc. vom Gewichte des Ke
in gut geleiteten Betrieben stieg dieselbe nicht über 0,9 Proc., nur ausnahmsweise
1 Proc. Die Säure strömt unter Luftindrücken und Rühren des Oeles langsam
den Röhrenkranz zu und wird etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden weiter gemischt, wob
wärmung des Oeles unter Entwicklung von Schwefligsäure eintritt. Man lässt ab
giesst die unten abgesetzte Schwefelsäure durch ein besonderes Zweigrohr ab, u
bei einer folgenden Behandlung wiederholt zu verwerthen, und versetzt das K
ein zweites Mal mit frischer Säure. Es kommt sonach jeder Posten Säure 2ma
Verwendung und wird das Kerosin 2mal mit Säure behandelt. Nach der z
Säuerung folgt ein Was ch p r o c e s s mit kaltem Wasser, wobei jedoch letzteres
des Drehkreuzes nur aufgespritzt und nicht mehr besonders mit dem Oele ge
wird, weil die Wiederscheidung eine zu langwierige wäre.

Nach etwa einstündiger Klärung folgt das Ablassen und Ueberleiten in dem
stehenden Behälter und die Behandlung mit Natronlauge. Dabei empfe
sich, zuerst eine stärkere (1,28 bis 1,35 spec. Gew.), dann, für leichtere Klärung
dünnere Lauge zu nehmen, also 2mal hinter einander zu laugen. Die Menge des
natrons richtet sich nach dem Säuregehalte des Oeles; bei richtiger Vorarbeit
nicht über 0,3 Proc. gebraucht werden. Manche arbeiten dabei mit Lackmus
genau auf neutrale Reaction. Nach Behandlung mit Natronlauge darf nicht me
Wasser gewaschen werden, weil die geringe Menge gelöster Natronseife dabei sic
setzt und nur schwer zu beseitigende Trübung bewirkt. (Vgl. J. 1890, 39; 189
1897, 37.)

Der von der Badischen Anilin- und Sodafabrik empfohlene M
apparat besteht aus einem cylindrischen Gehäuse D_3 (Fig. 110), in welches

Fig. 110.



concentrisch in einander steckende
förmige Düsen D_1 und D_2 münden.
inneren Düse D_1 wird durch Rohr A I
luft bez. Gas oder Druckflüssigkeit um
Zwischenraum zwischen Düsen D_1 u
durch Rohr B die zu zerstäubende
zugeführt. Oberhalb der Düsenmünd
hat das Gehäuse eine kegelförmige
engung und darüber eine trichterfö
Erweiterung F , welche durch eine H
 K verschliessbar ist. Das untere En
Gehäuses ist mit Schlitzten E versehe
die zu reinigende Flüssigkeit eintret
lassen. — Der Apparat wird am t
Punkt eines mit Rohöl bez. Destillate
selben gefüllten Kessels aufgestellt, d
häuse füllt sich mit dem Oel, un
Apparat wird dadurch in Thätigkeit g
dass durch A und somit durch die

Düse D_1 Luft oder Gase unter Druck eingepresst werden. Dieser Strahl bewir
geöffneter Klappe K eine heftige Aufwärtsbewegung des Oeles im Apparat

F. In dem Rührwerk wird das jeweilig zu reinigende Destillat central aufsteigen darauf wieder dem tiefsten Punkt zuströmen, wo es bei *E* in den Apparat eintritt und dann von Neuem in den Kreislauf eintritt. Durch die Leitung *B* die rauchende Schwefelsäure zu. In dem Augenblick, wo sie zwischen die Berührungsflächen des aus *D*₁ kommenden Luft- bez. Gasstromes und des in *D*₃ befindlichen Oelstromes von verschiedener Geschwindigkeit gelangt, wird sie mitgerissen, an jenen Flächen fein zerrieben und in diesem zerstäubten Zustande dem in dem Apparat aufsteigenden Oel zugemischt. Ist die Zerstäubung beendet, so schliesst man die Klappe und lässt so viel Druckluft durch *A* in den Apparat eintreten, dass sie, bei eintretend, das Oel in wallende Bewegung bringt. Dadurch erzielt man ein rasches Zusammenballen der fein vertheilten Säureharztheilchen und ein schnelles Absetzen des Säureharzes nach Beendigung der Luftrührung. In der Abklärungsperiode vertritt die geschlossene Klappe *A*, dass Säureharze in den Apparat und in die Düsen gelangen können. Der Apparat ist so eingerichtet, dass die aus dem Oel sich absetzenden Säureharze überall von demselben abfliessen.

Es wird $\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{3}$ Oleum gegenüber der Verwendung von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure verbraucht. Die vortheilhafte Stärke schwankt bei Benzin zwischen 20 und 30 Proc., bei Petroleum zwischen 10 und 20 Proc., bei Schmieröl zwischen 5 und 20 Proc., bei Anilin zwischen 20 und 30 Proc. Anhydridgehalt des zu verwendenden Oleums. — Die noch als Verunreinigungen zurückbleibenden, durch das Oleum nicht abgeschiedenen Säureharze (bez. Sulfurirungsproducte) können leicht dadurch entfernt werden, dass man das Oel mit einem Gemisch nach dem Ablassen der gewöhnlichen Harze mit einem kleinen Procentsatz von concentrirter Schwefelsäure behandelt und dann erst mit Wasser und Alkalien auswäscht. — Bei Anwendung dieses Verfahrens werden bessere Erfolge erzielt als bei Verwendung von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure oder von Oleum ohne Zuhülfenahme dieses Apparates. Bei Anwendung dieses Verfahrens ist das raffinierte Oel viel heller als das nach den beiden letztgenannten Verfahren gereinigte. Alsdann wird das Raffinat durch dauernde Belichtung immer heller, während die Oele, die mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure gereinigten Destillate anfangs nur wenig gelblich sind, bald jedoch in der Farbe zurückgehen und gelb werden. Endlich ist auch bei der Reinigung mit Oleum nach dem vorliegenden Verfahren der Oelverlust ein wesentlich geringerer als nach den seitherigen Reinigungsmethoden.

Ein gekracktes galizisches Petroleum von 0,820 spec. Gew. wird behufs Entfärbung mit etwa 0,25 Proc. Schwefelsäure von 66° B. auf gewöhnliche Weise vorgesäuert, die Säure und die Säureharze abgezogen. Darauf wird ein Theil des Petroleums durch den Zerstäubungsapparat gedrückt und währenddem 1 Proc. rauchende Schwefelsäure mit 10 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid in den Apparat einlaufen gelassen. Nach beendeter Einstäubung des Petroleums in das Petroleum lässt man Luft eintreten und entmischt das Gemenge von Petroleum und Säureharz, zieht die Hauptmenge des letzteren ab und arbeitet mit 0,5 bis 1 Proc. gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure nach entweder in vorbeschriebener Weise oder dadurch, dass man das Oel mit Luft rührt und die besagte Säuremenge zulaufen lässt. Nach Abscheidung der Harze wird die Laugung in demselben oder in einem zweiten Gefäss der Laugprocess vorgenommen werden. — Das gekrackte Petroleumdestillat wird durch Vorsäuerung entwässert, darauf nach dem Abziehen der Vorsäure mit Pressluft der Mischapparat in Thätigkeit gesetzt und 1 Proc. rauchende Schwefelsäure mit 20 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid in das den Apparat durchströmende Rohpetroleum eingestäubt. Nach dem Schliessen der Klappe wird durch fortgesetzte schwächere Agitation das Gemenge entmischt und nach dem Abziehen der Harze der Reinigungsprocess beendet. Bei Oelen, die durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden, kann man sich zur Mischarbeit eines indifferenten Gases, z. B. der Kohlensäure oder desoxydirter Gase oder der Erde entströmender Gase (Methan, Aethan u. dgl.) bedienen. — Durch Vorsäuern des Benzin wird unter Benutzung des Zerstäubers (Mischapparates) durch sich selbst entfärbt und währenddem 0,5 Proc. bez. 0,25 Proc. rauchende Schwefelsäure mit 20 Proc. bez. 10 Proc. Gehalt an freiem Anhydrid eingestäubt. Nach dem Abklären der Mischung und nach Entfernung der Säureharze wird das Benzin gelaugt. (J. 1897.)

Nach fernerem Angaben der Badischen Anilin- und Sodaindustrie hat der Anwendung rauchender Schwefelsäure zur Reinigung von Erdölen oder deren Destillaten unter anderem auch der Missstand entgegengestanden, dass namentlich Schweröle und gekrackte Oele nach der Behandlung mit Oleum dunkel gefärbt waren und einen unangenehmen Geruch hatten. Es wurde nun gefunden, dass diese Missstände verursacht werden durch die Einwirkung

der rauchenden Schwefelsäure herrührende Producte, welche kurz als Sulfurirungsproducte bezeichnet werden können und beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure im Oel zurückbleiben und beim Waschen und Laugen in Säure und sogen. Harzkörper zerfallen, dass diese Harzkörper im Oel gelöst die dunkle Färbung und den unangenehmen Geruch erzeugen. Es wurde ferner gefunden, dass diese Sulfurirungsproducte leicht dadurch entfernt werden können, dass man das mit rauchender Schwefelsäure vorbehandelte Destillat nach dem Ablassen der gewöhnlichen ausgeschiedenen Harze noch mit einem kleinen Procentsatz gewöhnlicher Schwefelsäure (von 75 bis 100 Proc. H_2SO_4) in üblicher Weise behandelt und dann erst mit Wasser und Alkalien auswäscht. Das neue Verfahren gestattet also, mit wenig Oleum und wenig gewöhnlicher Schwefelsäure die Oele bis zu einem hohen Grad der Reinheit zu raffiniren und so die bisherige Reinigung der Oele mit gewöhnlicher Schwefelsäure allein durch eine bessere und billigere Behandlungsart (mit rauchender Schwefelsäure und Nachbehandlung mit gewöhnlicher Schwefelsäure) zu ersetzen.

Es werden z. B. 10 t galizisches Rohbenzin (spec. Gew. 0,730), welches mit 25 k gewöhnlicher Schwefelsäure entwässert und mit 50 k rauchender Schwefelsäure von 60 Proc. anfeuchtend als Anhydrid behandelt worden ist, mit 25 k gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure (92 Proc. H_2SO_4) innigst gemischt und nach dem Ablassen der Säureharze gewaschen und gelaugt. — 50 t gekracktes galizisches Petroleum (spec. Gew. 0,825), welches auf bekanntem Wege entwässert und mittels eines Düsenmischapparates innigst mit 500 k Oleum 20proc. gesättigt worden ist, werden nach dem Ablassen der Oleumharze noch mit 250 k concentrirter Schwefelsäure (94 Proc. H_2SO_4) innigst gemischt. Nachdem auf diese Weise die nach der Oleumbehandlung noch ungelöst gebliebenen Sulfurirungsproducte aus dem Destillat extrahirt und in eine Lösung von Säureharz zur Abscheidung gebracht worden sind, wird gewaschen und gelaugt.

15 t amerikanisches Maschinenöl (spec. Gew. 0,905), welches entwässert und mit 450 k Oleum 5proc. behandelt worden ist, werden mit 300 k Schwefelsäure von 92 bis 96 Proc. H_2SO_4 durch Rühren mit Luft gemischt und nach der Entfernung der hierbei abgeschiedenen Säureharze (jener Auflösung der nach der Oleumbehandlung zurückgebliebenen Sulfurirungsproducte in concentrirter Schwefelsäure) wird die Raffination dieses Destillats durch Laugen beendet. — 20 t russisches Schmieröl (spec. Gew. 0,930), welches nach dem Entwässern mit 800 k Oleum 5proc. behandelt worden ist, werden mit 200 k concentrirter Schwefelsäure innig gemischt und nach dem Ablassen der Harzlösung durch Laugen und Waschen fertiggestellt. — 10 t galizisches Paraffinpressöl (gekracktes Destillat vom spec. Gew. 0,902) werden nachdem sie im entwässerten Zustand mit 700 k Oleum 10proc. behandelt und von den ausgeschiedenen Oleumharzen getrennt worden sind, mit 200 k Schwefelsäure (85 Proc. H_2SO_4) innig gemischt, die entstandene Lösung der Harzkörper in Säure zur Abscheidung gebracht und die Raffination durch Laugen und Waschen beendet. (Vgl. J. 1897, 54.)

In Pechelbronn erfolgt die Destillation des rohen Oels und dessen Theilung nach der Dichtigkeit. Man erhält dadurch: a) Oele für Bearbeitung zu Beleuchtungszwecken; b) schwere grüne Oele zu Paraffin; c) sehr feste Koks am Boden der Kessel, wenn man keinen Absatz für Theer hat. Ist derselbe vorhanden, so gewinnt man Theer und weniger grünes Paraffinöl. — Die weitere Behandlung der Brennöle erfolgt mit 4 Proc. Schwefelsäure und durch Waschen mit einer Lösung von krystallisirtem Natroncarbonat. — Dann folgt eine neue Destillation der bearbeiteten Oele in mehreren Kesseln. Dabei erhält man: a) Petroleumproducte von 0,65 bis 0,70 spec. Gew., b) solche von 0,70 bis 0,745 spec. Gew., c) Oele von 0,800 und d) schwere Petroleumproducte von 0,825 Dichtigkeit, e) schwere Paraffin-Schmieröle und f) weiche Theersorten. Die Oele a) b) c) und d) werden mit Säure und Natron gereinigt und verkauft. Die schweren grünen und rothen Paraffinöle b) und c) gelangen in Blechbehälter, welche gekühlt werden. Paraffin krystallisirt aus, das Oel zieht man von dem Paraffingemenge ab, und das Paraffin kommt in Säcken unter eine Handpresse, dann zwischen die Platten einer Presse und endlich unter die hydraulische Presse. Die Abtropfproducte von den Pressen werden mit den Abzugölen gemengt und verkauft, die Oelgemenge auf Schmieröl verarbeitet und die grünen Oele zur Bereitung von reichem Gas verwendet. Das grüne und weisse Paraffin erhalten die Kesselfabrikanten roh. Die ersten kleinen Mengen von der Destillation der Oele mit einer Dichte bis 0,70 heissen Benzin und werden in Saarbrücken in Sicherheitslampen gebraucht (jährlich 3000 hk). Die dann kommenden Mengen sind die eigentli-

zen; hierauf folgen die 0,80 schweren Brennöle mit einer Entzündlichkeit über 1. Die 0,825 bis 0,83 schweren Petroleumarten bilden die ersten Mengen der ersten Oele. — Alle diese Oele sind farblos mit bläulichem Schein und ohne Geruch. Die ersten Oele werden mit russischen und pflanzlichen Oelen zu Schmieröl verarbeitet. Im Kesselboden nimmt bei dieser zweiten Destillation der Theer ein, der schwer entziehlich ist. — Aus 100 k Rohöl werden zusammen 84 l Producte im Werthe von 10 Frcs. gewonnen. — In der Hauptraffinerie erfolgt die Destillation in grossen Blechkesseln mit gusseisernem Boden, die nach aussen ausgebaucht sind und bis 150 hk Oel fassen. Sie sind über einem Herde eingemauert und haben oben einen Kessel mit mehreren Rohransätzen, an denen die Aufgebeleitungen und die Abfuhrhähse zur Entwicklung der Oeldämpfe angenietet sind. Die Condensation erfolgt in Schlangenrohren, welche sich in Wasserkästen befinden. Die Oeldestillation erfolgt sehr langsam, um jede Zerlegung zu verhindern und eine Sonderung der Oelarten zu erhalten. Eine Operation dauert je nach der Kesselgrösse 10 bis 12 Tage; die Temperatur erhält man durch den Herd und durch überhitzten Dampf. Die Rohrleitungen sind schmiedeiserne Röhren, die sich schlangenförmig in einer gemauerten Kammer über einem besonderen Herde befinden. Jeder Destillirkessel besitzt einen Kessel zum Ueberheizen des Dampfes. Bei den rohen Oelen destillirt man, bis der Kessel leer wird. Nach jeder Operation wird der auf dem Kesselboden gebildete Schlamm entfernt; er beträgt 2 bis 7 Proc. der Ladung. Die Raffinerie in Sulz wollte die Kessel im leeren Raume reinigen, was aber nicht befriedigend ausfiel. Die Bearbeitung der Oele erfolgt hier in grossen Cylinderbottichen mit durchlochtem Boden am Boden. Das Durcharbeiten der Oele und der Säure oder des Natrons erfolgt durch Pressluft. (J. 1894; vgl. auch J. 1887, 77; 1888, 69.)

Ueber die Erdölverarbeitung in den Vereinigten Staaten werden (J. 1894, 1895) folgende Angaben gemacht: Man pumpt das Oel auf eine grosse stählerne bez. eiserne Blase und treibt mit freiem Feuer und überhitztem Dampf die leichteren Oele über. Man destillirt zunächst die „Naphta“ (naphta), dann das „weisse Erdöl“ (white oil distillate), schliesslich ein mehr gelbes Product, das „gewöhnliche Erdöl“ (common oil distillate) ab. Den im Kessel verbleibenden Rückstand, die Residuen, pumpt man in einen besonderen Kessel (tar still) über und treibt darin das Oel vollständig ab. Zunächst kommt ein leichteres, wenig Werth besitzendes Oel (light oil), schliesslich das werthvolle schwere Paraffinöl (heavy paraffine oil). Im Kessel verbleibt ein Koks, den man, wenn er sich in reichlicher Menge angesammelt hat, abbricht. Die meisten dieser Oele werden durch fernere Destillation bez. auch nur durch chemische Reinigung weiter veredelt.

1. Verarbeitung der Naphta. Die aus dem Rohöle überdestillirte Naphta wird auf einen besonderen Kessel (Naphta-still) fractionirt. Man fängt auf: das „leichte Gasolindestillat“ (light gasoline distillate), was nachher kommt, das „schwere Naphtadestillat“, ebenfalls in fünf Fractionen. Im Kessel verbleibt ein aus Leuchtöl bestehender Rückstand.

A) Leichtes Gasolindestillat (light gasoline distillate):

1. Theil redestillirtes Gasolin	Durchschnittsgewicht	90° B. bei 15°
2. „ „ „	„	88°
3. „ „ „	„	87°
4. „ „ „	„	86°
5. „ „ „	„	76°

B) Schweres Naphtadestillat (Heavy naphta-distillate):

1. Theil desodorisirte Naphta	Spec. Durchschnittsgewicht	74 bis 76° B. bei 15°
2. „ „ „	„	67,5 „ 76°
3. „ „ „	„	63°
4. „ „ „	„	61 bis 62°
5. „ redestillirte	„	58 „ 63°

C) Naphtarückstand. Derselbe verbleibt in der Blase, und wird, wenn er sich grösserer Menge angesammelt hat, auf die Leuchtölsorten „water white“ und „standard white“ verarbeitet. Die aus der Naphta dargestellten leichtflüchtigen Präparate werden als Lösungsmittel in verschiedenartigster Weise verwendet. So dienen die Gasoline je nach der das spezifische Gewicht ausgedrückten Qualität: zum Lösen von Firnissen (als Substitut für Terpentin), zum Lösen von Japan-Lack, zum Lösen von Gummi, behufs Herstellung von Gussciment, als Oel für Löthlampen, zur Extraction aller Arten ölhaltiger Samen.

2. Verarbeitung des „weissen Erdöldestillates“ (white oil distillate). Das ist das bei weitem wichtigste Product der Fabrikation, der Grundstoff für die verschiedenen Leuchtöle (Illuminating oils). Je nachdem man mehr oder weniger feuersicheres Oel erzeugen will, nimmt man bei der Destillation der Rohnaphta weniger oder mehr von den leicht siedenden Kohlenwasserstoffen zu den einen höheren Siedepunkt und damit auch einen höheren Flammpunkt besitzenden Antheilen hinzu. Die Tabelle zeigt, wie viel Procente von dieser oder jener Qualität Leuchtöl mit diesem oder jenem Flammpunkte aus Rohöl abdestillirt werden können.

Bezeichnung der Leuchtölsorte	Flammpunkte Grad F.	Ausbeuten, auf Rohöl bezogen
		Proc.
Standard white	110 (43° C.)	10
Standard white	120	15
Standard white	150	29
Water white	110	3
Water white	120	3
Water white	150	12
Head-light	175	2
Mineral seal	300	1

Die gebräuchlichsten Leuchtölsorten sind:

	Flammpunkte				
Standard white	110	120	130	140	150° F.
Water white	110	120	130	140	150° F.

Ausser diesen gelangen noch eine Anzahl anderer Oele auf den Markt. Stets hat man sich mit Mischungen höher oder nieder siedender Kohlenwasserstoffe zu thun. Die Leuchtöle werden namentlich in West-Europa verbrannt, während Amerika selbst nur wenig davon verbraucht.

3. Verarbeitung des gelben Erdöldestillates (common oil distillate). Dasselbe wird nochmals destillirt und gibt dann weisses Erdöl und leichtes Paraffinöl. Ersteres ist das hochwertigste Leuchtöl, letzteres dient als Feuerungsmittel.

4. Leichtes Paraffinöl (light paraffine oil). Dasselbe wird unter den Dampfkesen verbrannt.

5. Verarbeitung des schweren Paraffinöles (heavy distillate). Das schwere Paraffinöl bildet die Grundsubstanz für Schmieröle und Paraffin. Behufs Abtrennung des Paraffins wird das mit Schwefelsäure gesäuerte und gelaugte Oel einer längeren Zeit andauernder Kälte ausgesetzt. (Vgl. J. 1897, 56.)

Zur Entschwefelung von Erdöl empfahl Heusler Chloraluminium, welches sich aber nicht bewährt hat (J. 1895, 21; 1897, 65). Sommer empfiehlt Kupfersulfat (J. 1896, 29). Für Limaöl wird Salpetrigsäure empfohlen (J. 1895, 33), man hat aber noch das Verfahren von Frasch mit Metalloxyden (J. 1894, 29).

Die Ausbeute an den einzelnen Producten der Erdöldestillation ist nach Art der Arbeit sehr verschieden (vgl. J. 1888, 73). Je mehr Benzin und Schweröle zu dem eigentlichen von 150 bis 290° siedenden Brennöl genommen werden, desto mehr von letzterem, aber auch von um so geringerer Beschaffenheit wird erhalten und umgekehrt. Deshalb herrscht auch in den Ausbeuteangaben der verschiedenen Raffinerien keine Uebereinstimmung. Aus zahlreichen Mittheilungen ergeben sich aus Baku folgende Ausbeutewerthe:

Benzin (mit Gasolin)	5 bis 7 Proc.
Kerosin I (Brennöl)	27 „ 33
Kerosin II (Solaröl)	5 „ 8
Rückstände	50 „ 60

Im Allgemeinen werden hier zur Gewinnung von 1 Th. Kerosin 3,5 Th. Rohnaphta braucht. Je rascher man destillirt, desto mehr, aber auch um so schlechteres Kerosin erhalten. Die Siedepunkte sind etwa folgende: für Benzin bis 150°, Kerosin I. Sorte 150 bis 270°, II. Sorte 270 bis 300°. Als „Gasolin“ bezeichnet man in Baku das leichtere 100°, also schwerer siedenden Theil des „Benzin“, welcher etwa $\frac{2}{3}$ der ganzen 150° siedenden Fraction ausmacht. Die specifischen Gewichte der Einzelfractionen steigen mit steigender Temperatur rasch in die Höhe. Bei einer im Grossen durchgeführten Destillation, wobei in Einzelfractionen von 5 zu 5° aufgefangen wurde, zeigte die niedrigst siedende, von 50 bis 55° übergehende Antheil ein spec. Gew. von 0,658, die Fraction 150 bis 155° von 0,764, die Fraction 265 bis 270° von 0,8537 (bei 15° bestimmt). Das zwischen 150 und 270° überdestillirende Oel hatte den Entflammungspunkt 30°. Nach Redwood's Angabe beträgt bei der Kaspischen Gesellschaft je Grad Entflammungspunkt die Ausbeute:

	Spec. Gew.	Entflammung	Ausbeute
Kerosin, Extra-Sorte	0,815	30°	20 Proc.
Kerosin I. Sorte	0,820	25	33
Kerosin II. Sorte	0,821/822	22	38

Kerosin II wird durch Mischen mit Gasolin ein geringwerthiges Leuchtöl dargestellt. — In der Nobel'schen Raffinerie hält sich die Ausbeute an Kerosin von 27 Grad Entflammungspunkt auf 27 Proc., von 50° Entflammungspunkt auf 23 Proc. und das spec. Gew. betragen für Benzin 0,754, für Gasolin 0,787, für Kerosin 0,820/822. (J. 1897, 43 u. 49.)

Die dortigen Kosten für 1 hk (= 100 k) Brennöl (Kerosin) berechnen sich folgendermaassen:

3,5 hk Rohnaphta	1,78 Mk.
Schwefelsäure	0,15
Aetznatron	0,11
Arbeitslöhne	0,06
Verwaltung	0,07
Kesselrevisionen	0,18
Tilgung (Amortisation) 15 Proc.	0,24
Zusammen	2,59 Mk.

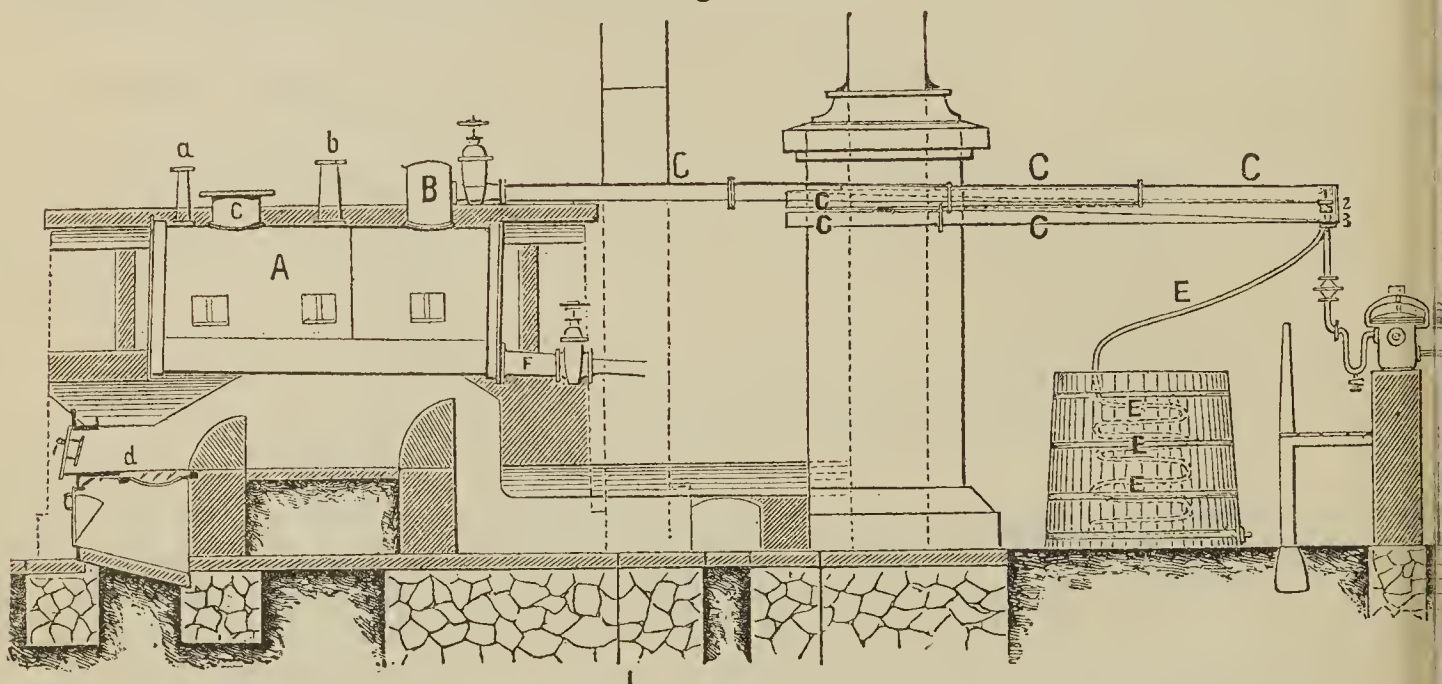
zu dem Brennöl kommen noch als Ausbeute 50 Proc., also rund 1,7 hk Rückstände, die zur Zeit einen Werth von etwa 40 bis 50 Pf. für 1 hk besitzen; ausserdem gehen 6 Proc. Rückstände in der Fabrikheizung (Destillation, Dampfkessel u. dgl.) auf. Die Arbeitslöhne für einen Arbeiter 40 Mark monatlich, sind also nicht hoch und dabei bilden die für die gewöhnlichen Arbeiten meist angestellten Tataren dortiger Gegend ein sehr zuverlässiges und billiges Arbeiterpersonal. Bezüglich der Kosten für Neuanlage einer Raffinerie gilt allgemein als Norm, dass man bei grossen Raffinerien, mit mehr als 80 000 hk Jahreserzeugung, die Productionsziffer in Hektokilogramm mit 1,2 multiplicirt, um die erforderliche Anlage in Mark zu erhalten. Eine Fabrikeinrichtung zu 100 000 hk Jahreserzeugung kommt also auf 120 000 Mk. zu stehen. Die Kosten sind, abgesehen von den Apparaten, dadurch verhältnissmässig gering, dass wegen des nur ausnahmsweise eintretenden Regenwetters Kessel, Behälter u. dgl. unmittelbar im Freien, also ohne Ueberdachung aufgestellt werden. Für kleine Fabriken hat man anstatt mit 1,2 mit einer höheren Zahl, bis zu 1,8, zu multipliciren.

Die Rückstände der in Baku betriebenen Kerosindestillation sind zur Erzeugung von Schmierölen ganz besonders geeignet. Die Rückstände zeigen 0,900 bis 0,910 spec. Gew., sind verhältnissmässig noch dünnflüssig und, wenn sie auch gegenüber den natürlichen Rückständen nur äusserst geringe Mengen von Paraffin aufweisen, so ist die Gewinnung dieses letzteren sich deshalb auch entfernt nicht lohnen würde, so dass sie bei der Destillation doch einen erheblichen Theil von Oelen, welche vermöge ihrer hohen Zähflüssigkeit (Viscosität), ihrer Kältebeständigkeit und Feuersicherheit als die besten bekannten mineralischen Schmieröle abgeben. Nur die auf Tscheleken ge-

fundene Naphta zeigt den verhältnissmässig hohen Paraffingehalt bis zu 6 P während nach Redwood der bis jetzt gefundene höchste Gehalt der Naphta Baku 0,25 Proc. betrug.

Für Herstellung von Mineralschmieröl empfiehlt Veith einen Dampfüberhitzer, bei welchem ein Rohr aus Schmiedeisen mit Gusseisen überzogen ist; äussere gusseiserne Hülle brennt schwer durch, kann höchstens Sprünge erleiden, aber, da sie auf eine schmiedeiserne Röhre aufgegossen ist, zusammengehalten; letztere kann nicht verbrennen, weil sie durch keine Stichflamme berührt wird. Der überhitzte Dampf strömt in die Kessel ein und tritt bei einem Gabelrohre aus. Die Löcher müssen sich in der Weise im Rohre befinden, dass ein Theil des ausströmenden Dampfes gezwungen ist, den Boden des Kessels zu bestreichen, um ein Anbrennen des Oeles zu verhindern und die letzten schweren Reste auszutreiben, währenddem der andere Theil des Dampfes theilweise seitlich, theilweise nach aufwärts strömt. Temperatur des überhitzten Dampfes liegt zwischen 220 und 270°. Die Kühlumgebung maassgebend für die gute Beschaffenheit der Oele, denn trotz Anwendung von liegen in neuester Zeit ovalen Kesseln (zur möglichsten Herabsetzung der Steighöhe), genügend und richtig überhitzten Dampfes waren die Oele nicht ganz entsprechend. Veith verwendet einen Kessel *A* (Fig. 111) mit Helm *B* und Luftrohr *C*, welcher anfangs einen Durchmesser von 40 cm, im Verlaufe verjüngend, und die Form

Fig. 111.

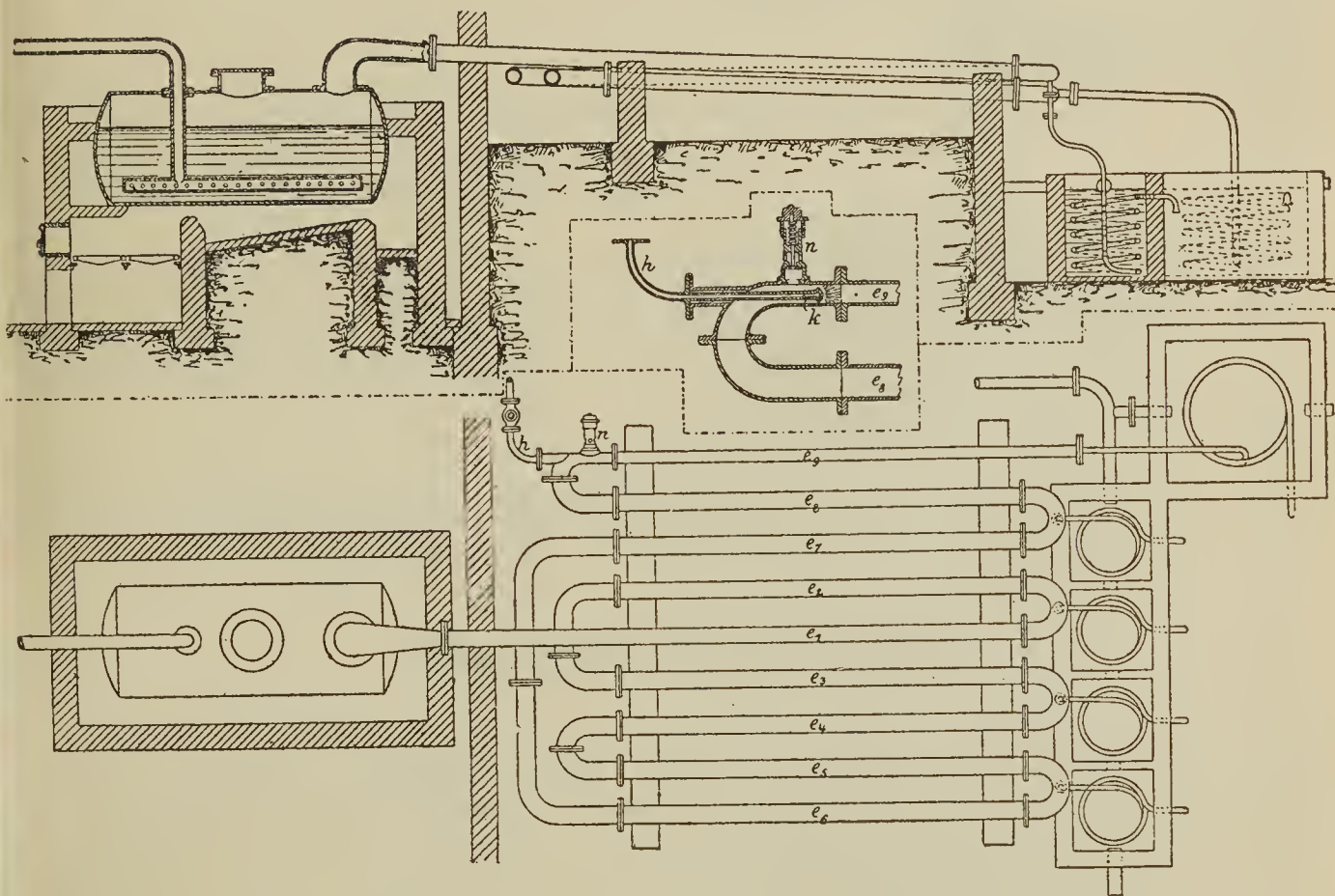


Schlange mit Gefälle hat. An den Punkten 1, 2 und 3 befinden sich die Abflüsse für die jeweilig verflüssigten Oele, welche in die 3 Töpfe *D* und von dort in Behälter abfliessen. Die Wasserkühlschlange *E* ist für die allerleichtesten Prozedur der Ablass für die nicht mehr destillirbaren Schmierölrückstände ist bei *F*, *a*, *b* die Dampf-, bez. Oelzuleitungsstutzen, *c* das Mannloch. Ist der Rohölrückstand dem das Oel gewonnen wird, genügend vorgewärmt (gewöhnlich auf 120 bis 140°), dann wird der überhitzte Dampf eingelassen. Der Ueberhitzer wird einige Stunden vor Inbetriebsetzung erwärmt und der Dampf durchströmen gelassen. Wenn der Ueberhitzer seine weissgraue Farbe verliert und beim Probirhahne blau und durchscheinend wird, dann ist er zur Genüge erhitzt, um in den Kessel einzuströmen. Mit dem allmählichen Einlassen des Dampfes beginnt auch die Destillation; die Oeldämpfe treten in die Wasserkühlschlange ein. Anfänglich verflüssigen sich bei der ersten Abflusssstelle leichtere Oele, nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde treten bei den einzelnen Abflusssstellen die Condensationsprodukte in der Weise auf, dass nunmehr diese natürliche Scheidung der Oele bis zum Schluss

Destillation aufrecht erhalten werden kann. Der Unterschied der einzelnen specifischen Gewichte bei den Fractionen beträgt bis $\frac{15}{1000}^0$ zwischen je zwei Fractionen. Dieser Kühlung sind die Oele an der ersten Abflussstelle nahezu vollständig wasserentzogen, auch die bei der nächstfolgenden sind es, während sich Wasser in grösserer Menge mit den allerleichtesten Oelen condensirt und am Endpunkte der Schlange nur Wasserdampf austritt. (Vgl. J. 1890, 39; 1895, 37.)

Bei Destillation von Mineralölen und deren Rückständen mit erhitztem Wasserdampf zur Gewinnung von Schmieröl, tritt nach Pietsch vielfach Uebelstand auf, dass sich bei dem im Kühler e bis e_9 (Fig. 112) hergestellten Dampf durch die Wassereinspritzung eine zu starke Wirkung der letzteren bemerkbar

Fig. 112.



und in Folge dessen ein stossweises Herausschleudern des Destillats aus den Schlangen erfolgt. Um diesem Uebelstande zu begegnen, ist vor dem Rohrende h der Brause k an dem Rohr e_9 ein Luftventil n angeordnet, dessen Wirkungsweise durch eine Spiralfeder geregelt wird (J. 1889, 20).

Die wichtigste Verwendung des gereinigten Erdöls ist die zur Beleuchtung in Lampen (S. 137). Da das Oel in den gebräuchlichen Erdöllampen bis 40^0 warm werden kann, so ist kein Leuchtöl ganz gefahrlos, welches schon unter 40^0 brennbare Dämpfe entwickelt (J. 1896, 32).

Die Untersuchung des für Leuchtzwecke bestimmten Erdöles¹⁾ geschieht in Deutschland jetzt mit dem verbesserten Abel'schen Prober (J. 1882, 1090). Erdöl, welches untersucht, soll nach den jetzt gültigen Vorschriften frühestens bei 21^0 entzündliche Dämpfe geben; es wäre jedoch sehr wünschenswerth, wenn dieser sog. Abeltest ausfiel. Auch die leichter siedenden Producte des Erdöls, Gasolen, Naphta, etc. werden oft zur Beleuchtung verwendet, indem sie theils in besonderen

1) J. 1880, 849; 1881, 1004; 1882, 1089; 1883, 1255; 1884, 1284; 1895, 24 u. 39; 1896, 1897, 62; 1898, 29.

Lampen verbrannt, theils aber zur Sättigung von atmosphärischer Luft oder Wasser mit leuchtenden Stoffen verwendet werden (S. 98).

Zur Herstellung von Leuchtgas in Retorten verwendet man Roherdöl, man aber die zu anderen Zwecken weniger gut verwendbaren schwerer flüchtigen Oele, die bei der Rectification erhaltenen Rückstände (S. 116). Erdöl dient ferner Heizungs Zwecken in den bekannten Erdölkochern, selbst für Dampfketten u. dgl. (S. 65).

Das durch Pumpen verdichtete, bei 0° siedende Cymogen diente früher zur Herstellung von künstlichem Eis, das bei 18° siedende Rhigolen oder Rhyon als Anästheticum, Naphta (Petroleumäther, Canadol) zum Ausziehen von Fetten und fetten Oelen, Benzin zu Fleckwasser, zur sog. chemischen Reinigung von Kleidungsstoffen ¹⁾, Farben und Firnissen.

Chandler unterscheidet:

Spec. Gew.	Siedepunkt	
0,65 bis 0,66	40 bis 70°	Petroleumäther (Keroselen, Rhigolen, Sherwood-Oil), Lösungsmittel für Harze, Kautschuk und Oel, sowie zur örtlichen Anästhesie bei chirurgischen Operationen und zu Kälteerzeugungszwecken;
0,66 „ 0,69	70 „ 90°	Gasoline oder Gasolene (Canadol). Zur Extraction von Oelen aus Samen u. dgl.; zur Wollentfettung und für Luftgasmaschinen;
0,69 „ 0,70	80 „ 110°	Naphta oder Benzin (Fleckwasser, <i>Safety Oil</i> , <i>Danforth's</i> zum Verfälschen des Kerosens und in grosser Menge zu Leuchtgaszwecken);
0,71 „ 0,73	80 „ 120°	Ligroïne. Zum Brennen in den Ligroïnlampen und zur Bereitung von Leuchtgasen;
0,73 „ 0,75	120 „ 170°	Putzöl. Zum Putzen von Maschinentheilen u. dgl.; als Terpentinölersatz zum Verdünnen von Oelfarben, Lacken u. dgl.

Paraffin- und Solarölindustrie.

Geschichte. Paraffin wurde, wenn auch unrein, als „Bergfett“ 1819 von Bucholz aus Erdöl von Tegernsee abgeschieden (J. 1869, 709). Genauer untersucht wurde es von Reichenbach, welcher es 1830 aus Buchenholztheer abschied und wegen seiner geringen Verbindungsfähigkeit Paraffin (*parum affinis*) nannte. Selligue stellte es 1832 in grösserem Maassstabe aus den Destillationsproducten bituminöser Schiefer her; 1847 wurde bei Hameln durch Noblée eine Fabrik zur Destillation schottischer Wemyskohle, dann Bogheadkohle errichtet, 1849 eine solche für Blätterkohle bei Bonn; Young führte diese Industrie mit grossem Erfolg in England ein. Die deutsche Braunkohlenschweelerei entwickelte sich seit 1856.

Paraffin wird gewonnen aus Erdöl, Erdwachs und den Destillationsproducten von Braunkohlen und bituminösen Schiefern.

1. Die Abscheidung von Paraffin aus Erdöl (sog. Belmontin) wurde bereits S. 114 besprochen. Besonders erwähnenswerth ist noch das Weichparaffin, Vaseline genannt, welches aus manchen Erdölen durch Filtration über Knochenkohle u. s. w. gewonnen wird und zum Einölen von Metalltheilen, Hähnen, für Salben u. dgl. verwendet wird (vgl. J. 1888, 38).

2. Erdwachs (Ozokerit, Neft-gil) wird besonders in Galizien gewonnen (Boryslaw seit 1854), ferner in Ungarn, Moldau, Kaukasus, Nordamerika ²⁾. Die gewonnenen Massen werden geschmolzen, das nach Absetzen des beigemengten Schmutzes erhaltene rohe Erdwachs zur Paraffingewinnung der fractionirten Destillation unterworfen. Ozokerit von Boryslaw ergab:

¹⁾ Benzinbrände durch Selbstentzündung; Antibenzinpyrin ist ölsaure Magnesia (J. 1895, 33.)

²⁾ J. 1885, 1244; 1886, 1074; 1888, 55; 1889, 22; 1890, 43; 1897, 34.

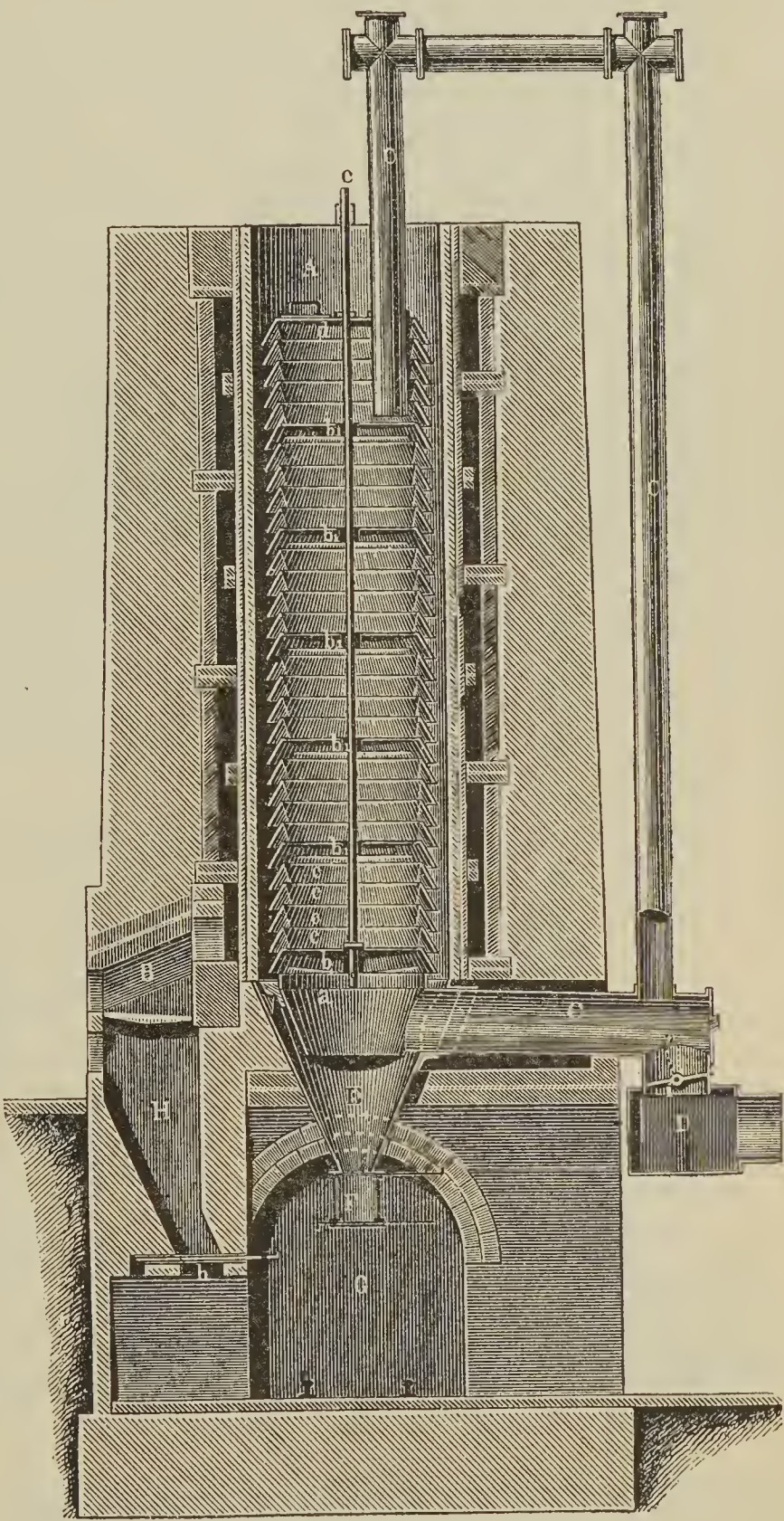
	I	II
Benzin, 0,710 bis 0,750	4,32	3,50
Kerosin, 0,780 bis 0,820	25,65	27,83
Schmieröl, 0,895	7,64	6,95
Paraffin	56,54	52,27
Koks	2,85	4,63
Verlust	3,00	4,82

Das abgepresste Paraffin wird mit Schwefelsäure gereinigt¹⁾. Das meiste Wachs wird jedoch ohne Destillation durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Adeln mit Entfärbungspulver (Augensalzrückstände u. dgl.) gereinigt und als Ceresin weiss gefärbt namentlich als Ersatz Bienenwachs verwendet (vgl. 193, 20).

3. Die Gewinnung von Paraffin durch Destillation Braunkohle ist ein wichtiger Industriezweig der Provinzen. Die verwendete erdige Braunkohle, sogen. Schweelkohle (pissit), ausgezeichnet durch hohen Wasserstoffgehalt, findet sich besonders zwischen Weissenfels und Halle, bei Halle, Eisleben und Merseleben.

Zum Schweelen der Braunkohlen dienen jetzt allgemein stehende Retorten, welche ein System abgeschrägten Ringen enthalten (Fig. 113), die in der Mittelachse c auf Stegen b befestigt sind. Der kegelförmige Raum zwischen diesen Ringen und dem stehenden Cylinder bildet den Schweelraum. Die bei der Destillation angefüllten Kohlen rutschen in diesem Schweelraume nach Maassgabe der bei F abgezogenen Rückstände nach unten, während die Destillationsproducte durch die Spalte zwischen den Ringen in den inneren Raum treten und durch die Vorlage C in die Vorlage D und die Vorlage E gelangen. Die von der Heizung B aus zutretenden Heizgasen werden spiralförmig um den Cylinder herum geleitet, um ihn

Fig. 113.



1) J. 1887, 85; 1890, 40; 1895, 43.

gleichmässig zu erhitzen¹⁾. Seit einigen Jahren werden die Schweißgase stehend aus

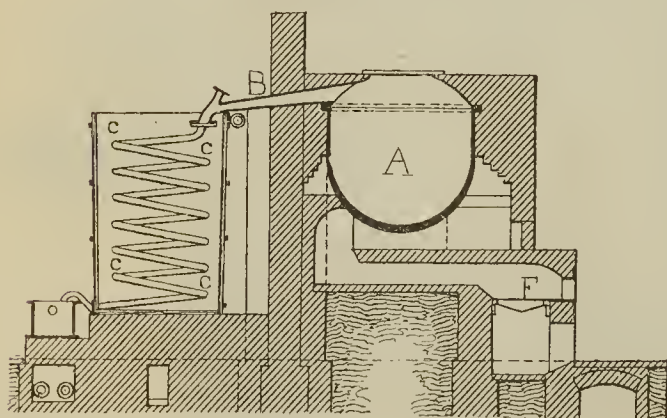
Kohlensäure	10 bis 20 Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe	1 " 2 "
Kohlenoxyd	5 " 15 "
Methan	10 " 25 "
Wasserstoff	10 " 30 "
Sauerstoff	1 " 3 "
Stickstoff	10 " 30 "
Schwefelwasserstoff	1 " 3 "

mit wesentlichem Vortheil mit zum Heizen der Retorten verwendet²⁾, neuerdings zum Treiben von Gaskraftmaschinen. Die Destillationsrückstände, genannt, werden in kleineren Haushaltungen für Kochherde verwandt.

Die Schweißerei Concordia bei Nachterstedt³⁾ enthält z. B. 32 Schweißcylinder von 8 m Höhe und 1,5 m lichter Weite. Dieselben sind bis auf das obere aus bestehende 1 m hohe Ende ganz aus Scharmotteformsteinen erbaut und enthalten Innern je 45 Stück jalousieartig übereinandergesetzte gusseiserne Glocken. In zwischen Glocken und Mantel bleibenden 15 cm weiten Schweißraum schurren oben aufgegebenen Kohlen schweißend und langsam nach unten, wo sie durch Sicherheitsabzug in untergeschobene Wagen als Koks abgezogen werden. Dieser letztere wird in einem kleinen Wellblechhäuschen abgelöscht und dient dann als Grude ein Hauptproduct der Braunkohlenschweißerei. Die aus der Kohle destillirten Tergase entweichen in die Glocken, aus denen sie abgezogen und in eine ausgedehnte schmiedeiserne Luftcondensation mit möglichst grosser Oberfläche gedrückt werden. Der hier verdichtete Theer wird an die Paraffinfabrik abgegeben, während die Koks als Heizmittel für die Schweißcylinder dienen, so dass nur für den vierten Theil der aufgestellten Cylinder die directe Kohlenfeuerung nöthig ist. 1894 wurden 536 000 Kohle verschweißelt unter Aufwand von 59 600 hl Kohle zum Cylinderfeuern, 37 500 hl Kohle zum Kesselfeuern, und es wurden daraus dargestellt 20 740 hk Tergas vom spec. Gewicht 0,865 und 141 500 hk Grudekoks, das ist auf 1 hl Tergas 3,89 hk Theer und 26,4 k Koks.

Der von dem (werthlosen) Wasser getrennte Theer wird allgemein aus eisernen Blasen A (Fig. 114) von 2 bis 3 cbm Inhalt mit niedrigem Helm B

Fig. 114.



Kühler c destillirt. Neuerdings wird die Destillation unter Luftverdünnung bevorzugt⁴⁾. Die dazu verwendete Blase hat am Boden eine 8 cm weite Oeffnung im äusseren Flantsch, an dem ein Rohr L (Fig. 115) angeschraubt ist, welches unter der Feuerung durch einen Hahn H abgeschlossen ist. Genaue das Feuer ist es durch eine Ummauerung aus Ringsteinen geschützt. Die Blase wird in einiger Entfernung von der Feuerung (Schweißfeuerung) durch 17 bis 18 Ringelsteine gestützt, welche in die Wand eingemauert

1) Vgl. W. Scheithauer: Die Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schweißkohle, Schiefer u. dgl. (Braunschweig 1895).

2) J. 1892, 43; 1893, 51; 1896, 53.

3) J. 1887, 63; 1895, 45.

4) Scheithauer: Mineralöle S. 103.

Kühlschlange *K* mündet, wie Fig. 116 u. 117 veranschaulichen, in ein Dreiwege-*W*, dessen zwei seitliche Wege mit je einer cylindrischen Vorlage *M* von 1,5 hl verbunden sind. Die Vorlage hat oben ein Schauglas *a*, aus dessen Füllung

die der Vorlage selbst erkennen. Am Boden der Vorlage ist noch Ablaufrohr *b* mit Hahn angebracht, welches das Destillat abfließt. Wird nun an den Vorlagen durch Körtling'schen Luftsauger oder Luftpumpe gesogen und so darin in der Blase eine Druckverminderung erzeugt; die Vorlage hat Hähne *c*, die Verbindung mit dem Luft- und der äusseren Atmosphäre stellen und um beim Entleeren der Vorlage Luft eintreten zu lassen. Die Vorlagen sind abwechselnd in Tätigkeit; wird in die eine destilliert, so fließt das Destillat aus der andern. Die Luftpumpe bietet im Vergleich mit dem Körtling'schen Luftsauger den Nachtheil, dass sie öfterer

Fig. 115.

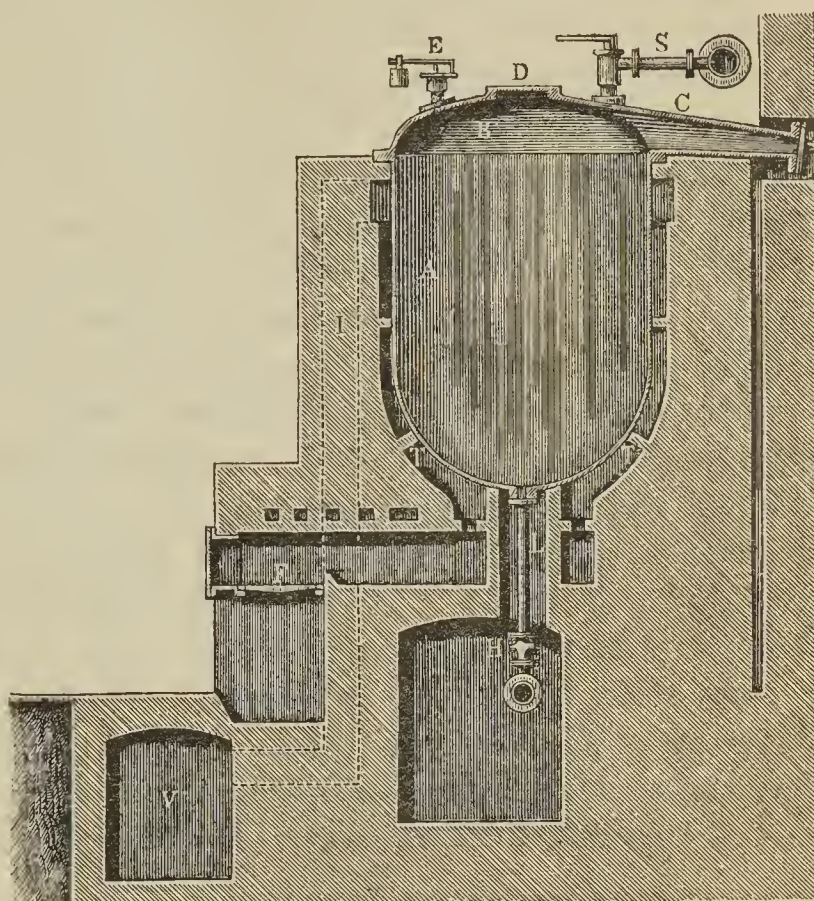


Fig. 116.

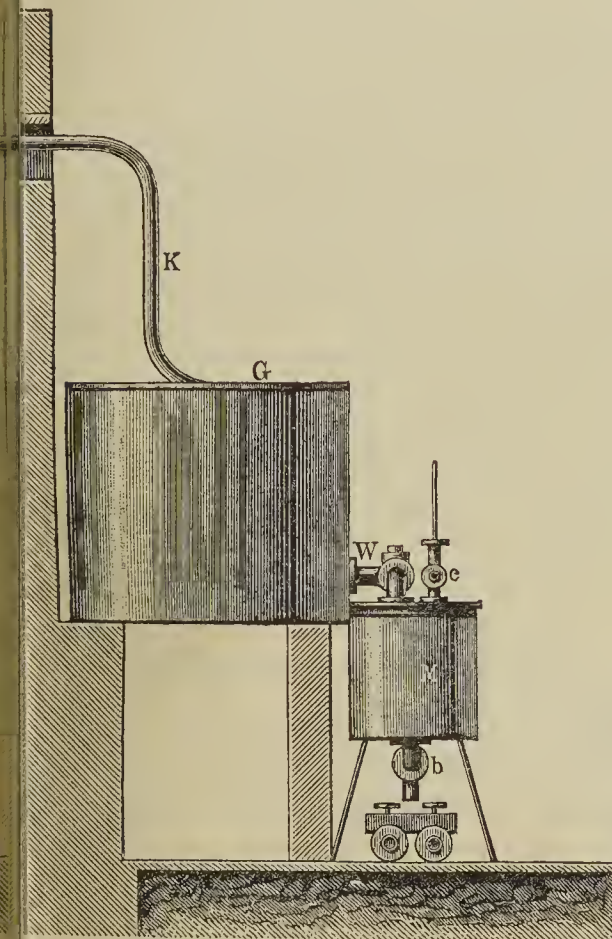
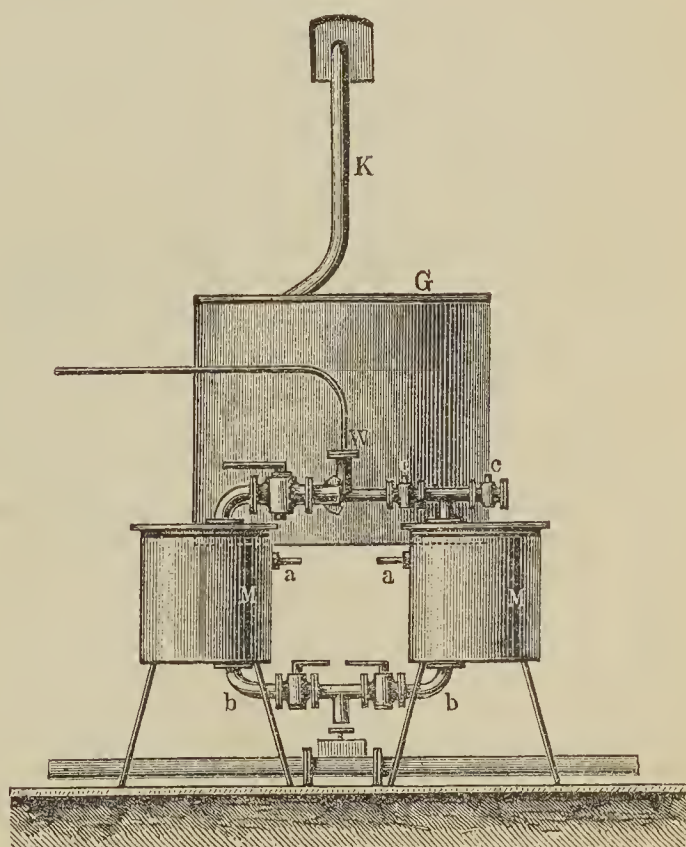


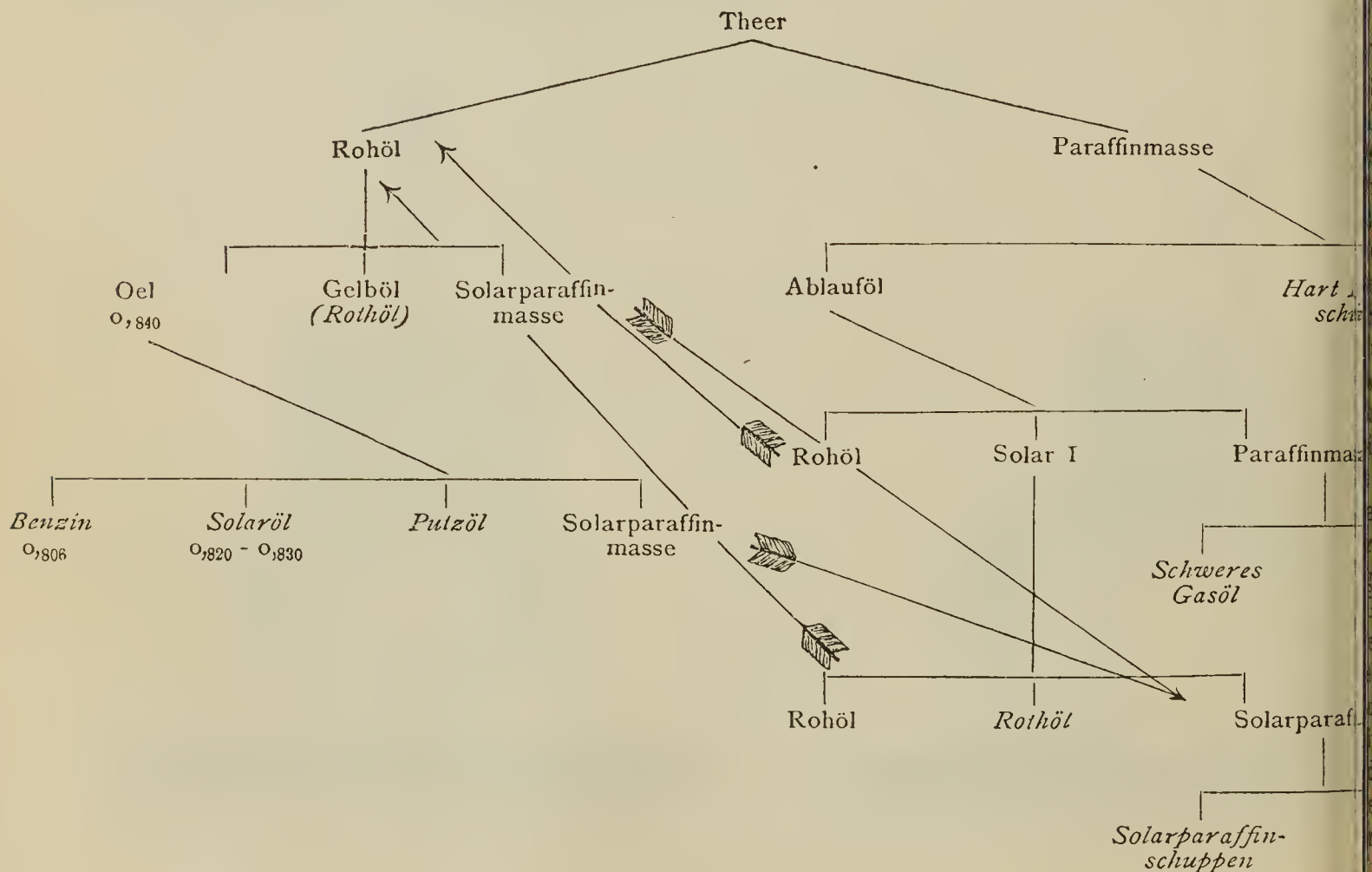
Fig. 117.



Temperaturen bedarf, da die heissen Gase das Metall angreifen. Die mit dem Luftsauger abgesogenen Gase ziehen durch die Kühlschlange des vor dem Luftsauger aufgestellten Kühlers, werden hier von den Wasserdämpfen befreit und entweichen in die Luft, wenn sie keine andere Verwendung finden. Die Blase ist durch ein enges Rohr

mit einem Quecksilber-Vacuummeter verbunden, welches das in der Blase herrschende Vacuum anzeigt. In den Blasendeckel, der mit einem Messstutzen versehen ist, mündet noch eine Füllleitung *S*, welche durch einen Hahn abgeschlossen ist. Beginn der Destillation arbeitet man in mässig luftverdünntem Raume und lässt das erste Destillat eine geringe Zersetzung erleiden; dann steigert man das Vacuum, sobald Paraffin auftritt, in einem Vacuum, das einer Quecksilbersäule von 40 bis 50 cm entspricht. Nach 6 bis 7 Stunden ist die Destillation von $\frac{3}{4}$ der Füllmenge beendet, den Rückstand lässt man $1\frac{1}{2}$ Stunden erkalten und dann nach dem Ablassen aus dem Rückstandskessel laufen, von dort wird er nach etwa 4 Stunden auf die Rückstandsblase durch Pressluft gefüllt, mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc. Kalk oder dergl. versetzt und zur Trocknung destillirt. Die Theerblasen werden nach dem Ablassen des Rückstandes sofort wieder gefüllt, so dass man mit ihnen in der Woche, Nachtarbeit eingeschlossen, 10 bis 16 Füllungen destillirt. Nach 2 bis 3 Wochen werden die Blasen geöffnet und von der geringen Menge Koks und Russ, welche sich angesetzt hat, gesäubert. Die eingebaute Blase und das sie umgebende Mauerwerk behalten die darin aufgespeicherte Wärme und sind damit, abgesehen von der Ersparniss an Brennstoff, gegen die Wirkung der kalten Luft, die oft zerstörend für die Apparate sein kann, geschützt. Der ganze Vorgang vollzieht sich in geschlossenem Raume und ist daher ohne Belästigung durch Gase und Dämpfe für die Arbeiter möglich. Die Entfernung des Rückstandes ist auf $\frac{1}{5}$ der Blasen reducirt, ohne dass das lästige Ueberschöpfen des Theerrückstandes nöthig wird. 20 hk Theer erfordern zur Destillation, die Rückstandsblase eingeschlossen, durchschnittlich 8 bis 9 hl Feuerkohle.

Folgendes Schema deutet die weitere Verarbeitung an.



In der Fabrik Concordia (vgl. S. 120) wird z. B. der Theer durch Destillation in 8 gusseisernen Blasen von je 3000 k Inhalt in Paraffin und Oele zerlegt; man destillirt zunächst die Oele und zwar so lange, als ein Tropfen des Destillats aus-

erstarrt; sobald letzteres eintritt, beginnt die Destillation des Paraffins, welches in Hülzen aufgefangen und in Hülzen gefüllt wird, in denen es 8 Tage zur Krystallisirung ruhig stehen bleibt. Darauf werden die Paraffinschuppen vom Oel durch Filterpressen getrennt, das Oel geht zurück zur Destillation, die Schuppen in hydraulischen Pressen fast ölfrei gepresst, darauf geschmolzen und mit Wasser zum Weglösen der dunkel gefärbten Oele versetzt. Nach dem Abkühlen krystallisiren wird das Paraffin einem hydraulischen Drucke von 150 bis 300 Atm. bis zum Schmelzpunkt ausgesetzt. Dieses Reinigungsverfahren wird je nach Umständen wiederholt und schliesslich werden die fast weissen Presskuchen von Neuem geschmolzen, mit directem Dampf 10 bis 12 Stunden geblasen, um das Photogen zu entfernen, mit Kohle entfärbt und filtrirt. Das Filtrat wird in Blechformen gegossen, erstarrten gelassen, abgeputzt und verpackt. — Die bei der Destillation zuerst gewonnenen Oele werden im Mischhause durch Behandeln mit Schwefelsäure und Soda-Lauge von Kreosot und Brandharzen gereinigt und sodann durch fractionirte Destillation getrennt; man gewinnt auf diese Weise Photogen, Solaröl, Gelböl, Putzöl und in der Hauptsache das Gasöl, welches z. B. im Eisenbahnbetrieb zur Beleuchtung dienen kann, ferner zur Bereitung von Schmieröl und zur Darstellung von feinem Russ. Im Jahre 1894 wurden in Nachterstedt 12 900 hk Theer unter Verbrauch von 76 300 hl Wasser, 150 hk Schwefelsäure, 170 hk Aetznatron und 50 hk Entfärbungspulver verarbeitet und daraus in der Hauptsache gewonnen 6800 hk Gasöl = 52,8 Proc., 1125 hk Weichparaffin 40 bis 50° = 5,3 Proc. und 1125 hk Hartparaffin = 8,8 Proc. Die Verarbeitung des Braukohlentheeres in den Riebeck'schen Fabriken geschieht nach Krey durch 1) Destilliren, 2) Behandeln mit Chemikalien („Mischprocess“), 3) Krystallisiren und 4) Entölen des Paraffins (Pressen). In der Fabrik Webau geschieht die Destillation seit 1884 im luftverdünnten Raum¹⁾.

Webau hat drei Destillationsgebäude; im Hauptgebäude wird Theer und schweres Oel und deren Rückstände in 26 Blasen destillirt, ein zweites Gebäude enthält 7 Blasen zur Destillation von leichten Oelen und zwei für deren Rückstände. Im dritten Gebäude arbeiten die Arbeiter an Abgängen aus der Behandlung der Mineralöle mit Chemikalien auf. Diese letzterwähnten haben keine Vacuumeinrichtung. — Das Hauptgebäude ist 84 m lang und 12,5 m breit, die 26 Blasen liegen nebeneinander, der Heizerstand ist eingedeckt und trägt die Decke der Feuerbahn, von welcher die Feuerkohle durch Fülltrichter in den Heizerstand gelangt. Das Netzwerk der Blasen ist durch eine Mauer vom Destillationsraum getrennt (vgl. Fig. 115 bis 121). Derselbe enthält nebeneinander angeordnet 30 Kühler, 26 für 26 Blasen und 4 zur Abführung der Körtling'schen Luftsauger, welche zur Erzeugung der Luftleere bei der Destillation dienen. Jede Blase hat zwei Vorlagen, welche abwechselnd mit Blase und Luftsauger in Verbindung stehen, das Destillat aufnehmen. Sobald eine Vorlage (etwa 150 k) gefüllt ist, wird erwähnte Vorlage mit der anderen Vorlage hergestellt, welche nunmehr das Destillat aufnimmt. Bis die erste vollläuft, wird die erste durch Oeffnen der Hähne entleert und ist nach der Entleerung bereit, die andere Vorlage abzulösen. Ein am Kühler befindliches Quecksilbervacuum-Apparat erhält das in der Blase vorhandene Vacuum an, welches bei der Destillation der paraffinigen Antheile 40 bis 50 cm Quecksilber betragen muss. Die Kühlschlangen sind sämmtlich aus Eisen, haben 65 mm Durchmesser und etwa 8 bis 10 qm Kühlfläche und sind in eiserne Gehäuse (1,55 × 1,13) eingebaut. Die Vorlagen entleeren in Rohrleitungen, welche die Destillate weiter abführen, in denen sie bis zur weiteren Verarbeitung bleiben. Ein wesentlicher Vorzug der Methode ist noch der, dass sie sich in geschlossenem Apparat vollzieht und die Verunreinigung der festen Rückstände — das „Auskoken“ der Blasen — auf ein Viertel reducirt ist. Durch die Destillationsgase und -Dämpfe früher vorhandenen Belästigungen der Arbeiter (namentlich Augenentzündungen) haben vollkommen aufgehört. (Vgl. S. 121.) Die Blasen für leichtes Oel (9) und für schweres Oel (6) haben am tiefsten Punkte einen Ablasshahn, aus dem das

¹⁾ Nach Schumann wird bei der gewöhnlichen Theerdestillation Paraffin zerstört, so dass die Gewinnung von Paraffin aus dem Theer ohne Destillation anzustreben wäre. Dagegen behauptet Scheithauer, dass je nach Art der Destillation Paraffin gebildet oder zerstört wird. (Vgl. S. 70 u. 75; vgl. auch J. 1888, 50.)

Residuum durch eine Rohrleitung nach den 3 Rückstandskesseln abgelassen wird. Die Rückstandsblasen werden aus den Rückstandskesseln mittels Presse gefüllt und bis zur Trocknung (Koke) abdestillirt. Die Destillation der Theerrückstände erfolgt über Kalk. Die Blasen für die Destillation der leichten Oele sind zwecks schärferer Trennung der Destillate mit Columnen (2 m Höhe) versehen, wie sie ähnlich an den Apparaten der Spiritusdestillation zur Verwendung gelangen. Die Destillation der leichten Oele erfolgt über Aetznatron.

Nach der ersten Trennung des Theeres mittels fractionirter Destillation in Rohparaffinmassen bedürfen die Mineralöle, abgesehen vom Mischprocent, je nach ihrer Verwendung und erforderlichen Reinheit einer zwei-, drei-, ja viermaligen Destillation. Bei der zweiten Destillation entstehen bereits helle Gasöle als verwerthbares fertiges Product, während die dritte Destillation Benzin-, Leucht- oder Solalampöl, helle und dunkle Gasöle liefert. Letztere gibt neben Fettölen auch eine vierte Destillation. Die Vornahme der Destillation geschieht sowohl aus Gründen der Oelraffinerie als um das in Lösung enthaltene Paraffin in der Lösung zu concentriren und zu gewinnen¹⁾. Aus den Abgängen der Mischerei gelangen Antheile ebenfalls zur Destillation, welche jedoch nicht im Vacuum, sondern unter Einströmen von erhitztem Dampf am Boden der Blase vorgenommen wird. Für diese Arbeit sind im Webau 4 Blasen thätig, welche monatlich 60 t Kreosotöl und 50 t Asphalten erzeugen. Letzterer wird aus den Blasen mit Presse direct in Formen abgedrückt. Das Abdestilliren mit Dampf ohne sonstige Heizung der Blase (das sogenannte Abblenden) wird besonders bei der Darstellung der leichtesten Oele (des Benzins) angewendet. Bei der eigentlichen Theer- und Oeldestillation (im luftverdünnten Raum über freiem Feuer) wird mit Dampfunterstützung nicht destillirt.

Die Destillation wird ergänzt durch den Mischprocess, d. h. die Behandlung der Producte mit Schwefelsäure und Natronlauge. Beide Chemikalien werden in wechselnder Concentration angewendet, erstere als solche von 66° und 50° Bé. = 1,835 und 1,53 spec. Gew., sowie gelegentlich als rauchende Schwefelsäure, die Natronlauge von 32 bis 40° Bé. = 1,357 spec. Gew.

Das Mischhaus zu Webau ist 25 m lang und 11 m breit, enthält 10 geschlossene cylindrische Gefässe, welche im Deckel Schauklappen haben (Fig. 118 u. 119). Die Gefässe sind schmiedeeiserne mit Walzbleifutter. Die Chemikalien befinden sich in Druckkesseln, in den Fussboden eingelassen sind und werden mittels Pressluft in Messgefässe gedrückt, welche höher stehen als der Einlauf in das Mischgefäss ist. Die Mischgefässe stehen auf einer 3,7 m hohen Säulen und tragen in der Mitte des Umfangs einen Winkeleisenring, der auf einer eisernen Bühne genietet ist, welche die ganze Anlage in zwei übereinander gelegene, völlig voneinander getrennte Räume theilt. Unter den Gefässen laufen die Rinnen hin, welche die abfließenden producte, d. h. die sich am Boden absetzenden mit Theerproducten beladenen Chemikalien aufnehmen und weiter leiten. Jedes Mischgefäss fasst 18 t, also die Ladung von 6 bez. 9 t und werden solche durch einfaches Ablaufenlassen durch das am Mischgefäss befindliche Ventil gefüllt, da die Mischgefässe entsprechend hoch stehen. Das Mischen geschieht durch Einblasen von Luft. — Das Webauer Mischhaus ist gut gelüftet, da die Pfeiler des Gebäudes sämmtlich als Ventilationsschächte angelegt sind und die geschlossenen Gefässe in eine Rohrleitung münden, an welcher ein Gebläse saugt. — Zur Bedienung der gesammten Anlage, in welcher täglich etwa 250 bis 300 t Mineralöle aller Art behandelt werden, sind nur 2 Arbeiter (je einer bei Tag und Nacht) erforderlich.

Die Behandlung mit Schwefelsäure entzieht den Mineralölen die basischen Bestandtheile und löst namentlich hochsiedende ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Harze aus. Auch wird eine theilweise Oxydation bewirkt, was sich durch das Auftreten schwarzer

1) Ein Destillationsverfahren, welches die Darstellung leichter Oele durch Zerlegen schwerer, geringwerthiger Oele zum Gegenstand hat, ist die Destillation unter höherem Vacuum. Das Verfahren (von Krey herrührend) wird in Webau mit zwei Apparaten ausgeübt. Da der Markt für Gasöle sich gebessert hat, ist eine grössere Anwendung des Verfahrens für die Zukunft nicht zu erwarten (vgl. J. 1886, 1100; 1889, 15; 1890, 62 u. 66).

bemerkbar macht. Bei Anwendung concentrirter Säuren ist das Mischproduct z und dickflüssig. Dasselbe wird dann in geschlossenen Gefäßen bei vorgelegtem

Fig. 118.

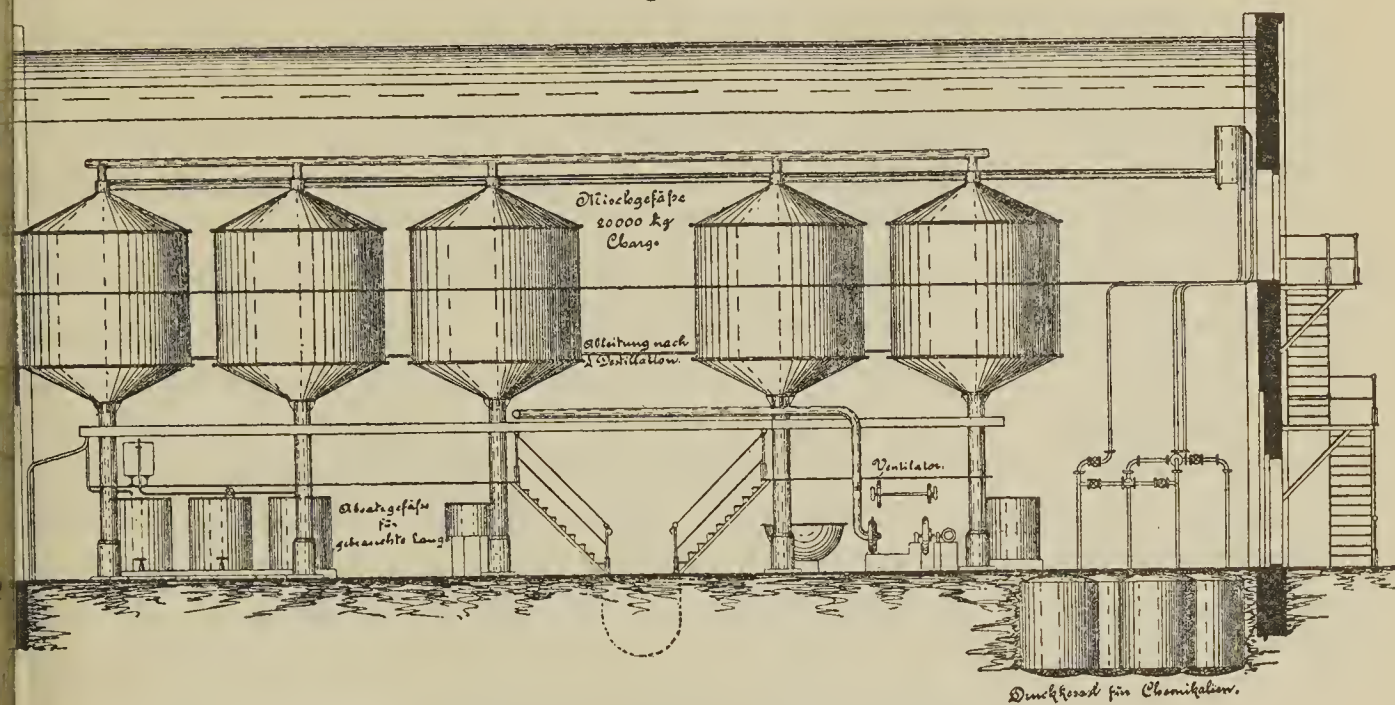
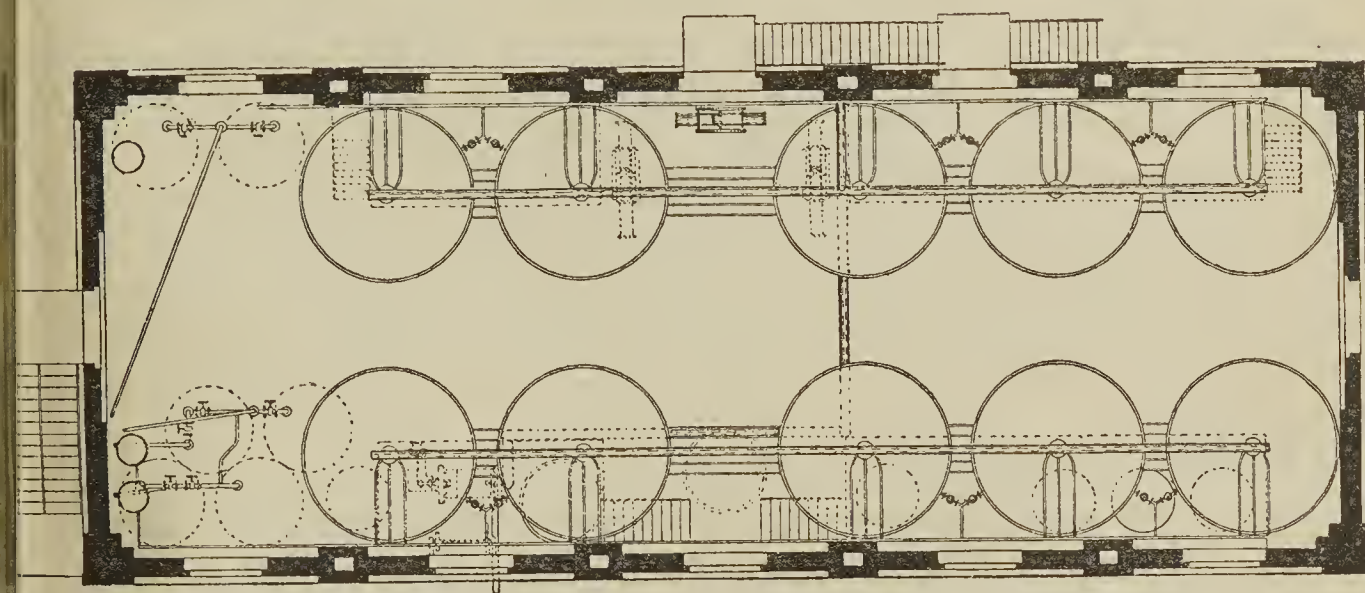


Fig. 119.



er durch einströmenden Dampf zerlegt, die Abfallsäure abgezogen und die aus-
en Harze dann mit überhitztem Wasserdampf destillirt. (Vgl. J. 1898, 34.)

Durch Natronlauge werden den Mineralölen die sauren Stoffe entzogen, sog.
esot; sie gehören zum Theil der Phenolreihe an. Phenol ist nicht vorhanden,
aber die drei Kresole, in hochsiedenden Antheilen hat v. Boyen (J. 1890, 78)
sol gefunden. Verdünnt man die Kreosotnatronlösung bis zur sechs-
Menge mit Wasser, so scheiden sich Oele mit sehr hohem spec. Gewicht aus.
von befreite Kreosotnatronlösung lässt sich dann beliebig mit Wasser verdünnen,
sich zu trüben. Das Kreosotnatron wird als solches zum Imprägniren von
hölzern verbraucht oder durch verdünnte Säuren zerlegt und das abgeschiedene
eosot verkauft. Der Schwefel tritt in wechselnden Mengen auf. Im Roh-
sind 0,4 bis 4 Proc. Schwefel gefunden worden; ein Mittel zu seiner völligen
igung ist leider noch nicht vorhanden.

Die Oelfabrikate¹⁾ aus dem Braunkohlentheer sind:

¹⁾ Vgl. J. 1890, 63; 1896, 55.

leichtes Braunkohlentheeröl (auch — fälschlich — Benzin genannt) im Gew. 0,790 bis 0,800,
 Solaröl, Leuchtöl, 0,825/30, farblos, bis 260° siedend,
 Putzöl, Extractionsöl, 0,850/60, Entfl.-P. 100°, fast farblos bis schwach
 bis 280° siedend,
 helle bis rothe Paraffinöle für verschiedene Zwecke, auch zur Vergasung
 0,860/80, bis 300° siedend,
 dunkle Paraffinöle zur Vergasung und zur Wagenfettfabrikation, 0,88
 rothbraun bis schwarz,
 Fettöle, gelbe und gelbrothe Paraffinöle, 0,880/0,900, für bessere Schmierm
 Kreosotproducte, Braunkohlenpech, Goudron.

Den bei der Destillation erhaltenen paraffinhaltigen Oelen wird das Paraffin durch Abkühlung und Krystallisirenlassen entzogen. Die von der Theerdestillation erhaltenen Paraffinmassen werden mittels Grubenwasser auf dessen Temperatur (18°) gekühlt und zwar in sog. Hülsen von etwa 27 k Inhalt. In den gleichen Gefässen (von denen etwa 5500 Stück in Betrieb sind), aber mittels Salzlösungen, werden die Paraffinmassen auf etwa — 5° abgekühlt sind, auf etwa 0° abgekühlt werden. Paraffinmassen, welche der 2. und 3. Destillation entstammend, Paraffine von 42 bis 48° Schmelzpunkt geben. Paraffinmassen der 3. und 4. Destillation, welche Paraffine unter 42° Schmelzpunkt geben, werden in grösseren cylindrischen Gefässen (zu 40 bis 50 hk Inhalt) in der Winterkälte auskrystallisiren gelassen.

Die zur Kühlung der in Hülsen auskrystallisirten Weichparaffinmassen benutzten Salzlösungen werden in Eismaschinen abgekühlt¹⁾. Das Paraffin wird aus der Hülse in einen Trog, in welchem es durch einen Maischapparat zerkleinert und von hier nach den Filterpressen gedrückt wird, in denen die erste Entölung der Paraffinmassen vorgenommen wird. Die Filterpresslinge werden dann einem Druck von 8 bis 100 Atm. in stehenden hydraulischen Pressen unterworfen und enthalten die Paraffinmassen erhaltenen Presslinge schon gegen 90 Proc. Paraffin. Die Presslinge werden wiederholt unter Zusatz leichter Braunkohlentheeröle geschmolzen, erstarren gelassen und abgepresst und schliesslich die anhaftenden Theile leichter Theeröle durch abströmenden Dampf, in Blasen mit vorgelegtem Kühler zur Condensation des abgeblasenen Benzins, entfernt.

Die Schlussbehandlung des Paraffins ist seine Entfärbung mittels Thierkohle bezw. dem sogenannten Entfärbungspulver (Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation). Dieselbe geschieht in grossen cylindrischen Gefässen durch Mischen mit Luft, letztere getrocknet und filtrirt. Die Trennung vom Entfärbungspulver geschieht mittels Filtriren durch Papier. Dasselbe wird nach seinem Gebrauch gelaut²⁾.

Destillation bituminöser Schiefer. Bei Autun (Saône et Loire) werden jährlich etwa 200 000 t bituminöse Schiefer in stehenden eisernen Retorten abdestillirt; die Heizung der Retorten erfolgt mit den Destillationsrückständen und dem entweichenden Gasen. 100 k Schiefer geben 4 bis 6 l Rohöl. Dasselbe scheint aus Kohlenstoffverbindungen der Reihen C_nH_{2n} , C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n-6} nebst veränderlichen Mengen abgeleiteter Phenolverbindungen zu bestehen. Das Rohöl enthält Paraffin- und Schwefelverbindungen, welche ihm einen unangenehmen Geruch ertheilen. Ausserdem werden etwa 0,5 k Ammoniak erhalten (J. 1897, 66).

Weit bedeutender ist die Schieferölindustrie in Schottland. Die bituminöse Schiefer wird in stehenden Retorten bei annähernd Dunkelroth

1) Beilby kühlte zuerst die Räume durch Eismaschinen (J. 1885, 1240; 1886, 107).

2) Vgl. J. 1889, 24; 1890, 53.

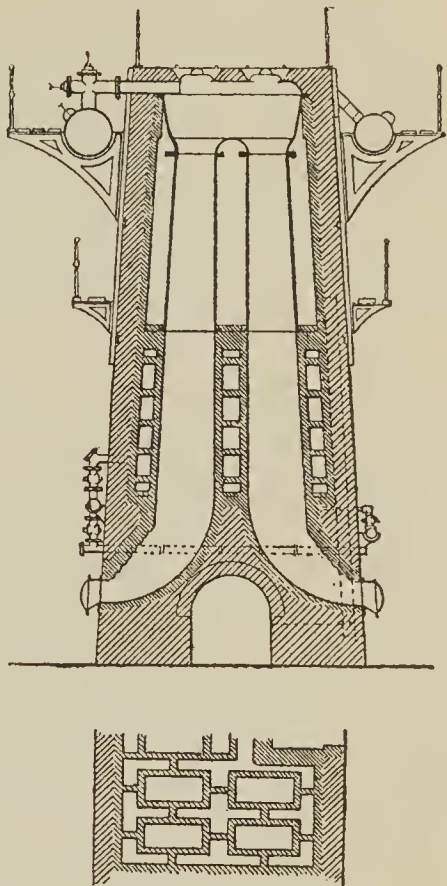
et. Am verbreitetsten ist die Retorte von Young und Beilby (Fig. 120 u. 121), deren unterer Theil aus Scharmotte hergestellt ist, während der obere aus Gusseisen besteht; Fig. 121 zeigt den Schnitt des unteren Theils. Geheizt wird mit Destillationsgasen. Zur Erhöhung der Ammono- Theer- und Gasausbeute wird unten in die den Wasserdampf eingeführt; die Einführung von m den Kohlenstoff der Destillationsrückstände zu nnen, hat sich nicht sonderlich bewährt. 1 t er gibt etwa 90 bis 135 l Theer bez. bei der Ver- ng:

- 38 bis 50 l Leuchtöl,
- 15 „ 25 l Schmieröl,
- 13 „ 19 k Rohparaffin,
- 16 „ 27 k schwefelsaures Ammonium.

s werden jährlich etwa 2 Millionen t Schiefer itet (vgl. J. 1890 und 1898).

araffin ist leicht löslich in Schwefelkohlen- d Benzin, schwer in Eisessig und Aethylalkohol 38, 54). Braunkohlenparaffin, sog. Schuppen- a besteht nach Krafft (J. 1888, 57) aus folgen- malparaffinen:

Fig. 120 u. 121.



Normalparaffin	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 15 mm Druck	Spec. Gew. eben geschmolzen
ean C ₁₇ H ₃₆	22,5°	170°	0,7767
an C ₁₈ H ₃₈	28°	181,5°	0,7768
ean C ₁₉ H ₄₀	32°	193°	0,7774
C ₂₀ H ₄₂	36,7°	205°	0,7779
san C ₂₁ H ₄₄	40,4°	215°	0,7783
C ₂₂ H ₄₆	44,4°	224,5°	0,7782
C ₂₃ H ₄₈	47,7°	234°	0,7785

uch Krey (J. 1890, 52) enthält Paraffin aber auch wenig Procente ungesättigter Kohlen- stoffe¹⁾. Das spec. Gewicht (auf 1000) des geschmolzenen Paraffins bei verschiedenen turen ist nach Redwood (J. 1889, 23):

atur	Schmelzpunkte der verschiedenen Sorten:						
	42,2°	45,5°	49,1°	50,1°	50,5°	53,5°	56,2°
	770,69	771,93	773,91	770,79	770,23	775,73	777,23
	771,19	773,30	775,31	771,49	771,63	776,53	778,53
	773,09	774,73	776,57	773,19	772,83	778,03	780,03
	775,09	776,20	777,77	775,19	774,63	779,73	781,53
	776,79	777,63	778,47	776,89	776,33	781,33	783,33
	778,99	779,53	781,47	778,89	778,43	783,03	—
	780,49	781,13	782,67	780,29	779,73	—	—
	781,99	783,43	784,41	—	—	—	—
	783,59	784,73	—	—	—	—	—
	785,29	—	—	—	—	—	—

Untersuchung und Bestimmung von Paraffin nach Zaloziecki, Eisen- A. siehe J. 1893, 61; 1897, 64.

Specifisches Gewicht des festen Paraffins bei 15,5°:

Temperatur						
Schmelzpunkte	41,1°	44°	49,1°	50,1°	52°	90°
Spec. Gew.	875,25	882,30	898,95	901,05	903,50	

Die Hauptmenge des Paraffins wird zu Paraffinkerzen verarbeitet. Ausserdem Schmiermittel, zum Conserviren von Holz, zum Verhüten des Schäumens und Ueberstossens beim Verkochen des Zuckersaftes in den Vacuumpfannen, zum Conserviren von Fleisch, Einfetten des Leders, zum Wasserdichtmachen von Geweben, zum Satiniren und Poliren von Glanzpapieren, zum Ersatz des Wachses bei der Bereitung des Wachspapieres und der Stearinsäure zum Tränken von Gypsgegenständen, zum Tränken der Zündhölzer, in der Spielwarenfabrikation bei Herstellung der Puppenköpfe, bez. des wachsartigen Ueberzuges derselben, der Herstellung der Patronen; zum Tränken von hölzernen Gährbottichen in der Brauereibrennerei u. s. w.

Die Darstellung der Kerzen aus Paraffin und Stearin geschieht fast nur noch durch Giessen; Ziehen und Angiessen kommen nur für Talg und Wachs in Frage.

Gezogene Kerzen werden durch wiederholtes Eintauchen der Dochte¹⁾ in geschmolzene Kerzenmasse hergestellt. Zur Herstellung der Wachsstöcke, welche jetzt durch solche aus Paraffin ersetzt werden, wird der Docht langsam durch das geschmolzene Wachs hin- und hergezogen, bis die durch ein Zieheisen bestimmte Dicke erreicht ist. Angiessen der Wachskerzen werden die Dochte an den am Umfang eines frei stehenden Reifens, dem Kranze, befestigten Haken aufgehängt und unter stetigem Umdrehen des Dochtes um seine Achse mit dem flüssig erhaltenen Wachs übergossen, bis sie so viel davon aufgenommen haben, als zu ihrer Dicke erforderlich war, worauf man ihnen durch Ausrollen auf einer Metall- oder Holzplatte die cylindrische Gestalt gibt. Gewöhnlich tränkt man zuerst die Dochte in Wachs und giesst sie dann zur Hälfte mit Wachs an.

Die zum Giessen verwendeten Kerzenformen bestehen meist aus 2 Th. Zinn auf 1 Th. Blei; sie sind enge, etwas kegelförmige Röhren, welche inwendig sehr glatt sein müssen, um den Kerzen eben diese Glätte mitzuthetheilen. In die Achse derselben wird der Docht eingezogen, welcher einerseits in einem kleinen Loche am untern Ende, andererseits an einem auf das obere Ende gesetzten Trichter befestigt ist. Durch diesen Trichter wird zugleich die geschmolzene Fettsubstanz gegossen. Die in älteren Fabriken übliche Form besteht aus dem Cylinderschalen mit dem Talgtrichter; mit dem Drahhaken wird der Docht durchgezogen. Man verwendet gewöhnlich eine gemeinsame Kapsel (Trichter) für 30 Formen. Ein grosser Blechkasten, in welchem sich die Formen befinden, steht in einem zweiten, welcher durch Wasserdampf erwärmt wird. Sobald die Kerzenformen bis auf 45° erwärmt sind, hebt man den Kasten heraus und füllt die Formen mit der geschmolzenen Stearinsäure. Nach der Füllung überlässt man die Formen selbst, bis die Kerzen erkaltet sind und herausgenommen werden können.

Für Paraffin und Stearin verwendet man fast ausschliesslich Lichtgasmaschinen²⁾. Bei der Maschine von Motard z. B. ist auf dem oberen Rande

1) Früher war der Docht gedreht, d. h. die einzelnen Baumwollfäden lagen, eine Schraubenlinie beschreibend, neben einander. Cambacérès empfahl, um das lästige Flackern der Flamme zu vermeiden, die Einführung der geflochtenen Dochte, wodurch die Flamme gleichmässiger und entbehrlicher wird. Unter dem Einflusse der Spannung, in welcher sich die einzelnen Baumwollfäden des zopfartig, gewöhnlich nur dreischnürig geflochtenen Dochtes befinden, erleidet das aus der Kerzenmasse hervorragende Ende desselben eine Krümmung, welche die Spitze ausserhalb der Flamme hält und ihr gestattet, in der frei umspielenden Luft schwebend zu verglimmen. — Milly empfahl (1830) Borsäure und Phosphorsäure, welche mit den Bestandtheilen des Dochtes zu einer Glasmasse zusammentraten und am Ende des Dochtes eine schwere Glasperle bildeten, wovon sich der Docht dergestalt bog, dass er ausserhalb der Flamme endete und verbrannte. In französischen Fabriken taucht man die Dochte in eine 2proc. Lösung von Borsäure. Payen empfahl als Dochtbeize eine mit 0,3 bis 0,5 Proc. Schwefelsäure versetzte Lösung von 5 bis 8 g Borsäure im Liter Wasser. In österreichischen Stearinfabriken wendet man phosphorsaures Ammoniak an. Bolley machte auf eine Salmiaklösung von 2 bis 3° B. als auf wohlfeile Dochtbeize aufmerksam.

2) Vgl. J. 1881, 997; 1882, 1071; 1884, 1281; 1887, 66. — Die Kerzenfabrik Weiskopf ist die grösste Kerzenfabrik Deutschlands. Aus dem verschiedenen Kerzenmaterial werden Paraffinkerzen und Compositionskerzen fabricirt, erstere in verschiedenen qualitativen Abstufungen als Krystall-, Brillant-, Paraffin-, Naturellkerzen und V.

enführung *a* (Fig. 122 u. 123) so befestigt, dass die Schneidmaschine *B* leicht
 tzt und ausgehoben werden kann. Die senkrechte Welle *J* trägt unten die
 ge *b*, weiter oben die Schraube ohne Ende *c*, welche in das Rad *d* eingreift, auf
 Achse sich eine über den Bügel *e* gespannte Schnur aufwickelt, so dass die Säge
 selbstthätig von einem Ende der Maschine zum anderen
 bewegt wird. Zur Füllung der Formen *f* wird das
 betreffende Material in das Giessschiff *C* eingetragen.
 Von der durch Trieb *h* bewegten Zahnstange *g* wird ein
 Rahmen getragen, auf welchem sich, der Anzahl der
 Gussformen entsprechend, lange Röhren *s* befinden,
 so dass durch Anheben dieser Röhren die erkalteten
 Lichte nach oben bewegt und die durch *s* laufenden
 Dochte *r* nachgezogen werden. Mit der Windevorrich-
 tung hängt ein Tritthebel *n* zusammen, an dessen senk-
 rechtem, geschlitztem Theile *k* die Nase *l* so einstellbar

ist, dass die Lichte in bestimmter Länge
 und bestimmtem Gewicht geschnitten werden
 können, indem beim Aufwinden der Steg *m*
 gegen die Nase *l* anschlägt. Ausserdem ist
 an einer Seite einer ihrer Länge nach ver-
 stellbare Sperrklinke *o* angebracht, welche

so eingestellt wird,
 dass sie für den ersten
 Anhub genau in das
 Sperrad *p* einfällt und
 den Rückgang hindert.
 Nachdem dies ge-
 schehen, wird von der
 aus Drahtspiralen ge-
 bildeten biegsamen
 Welle *q* mittels Ver-
 kuppelung bei *z* die
 Bewegung auf die
 Kreissäge übertragen,
 so dass diese, sich
 selbstthätig vorwärts
 bewegend, die über
 den Rand der Formen
 ragenden Ueberguss-
 stücke abschneidet.

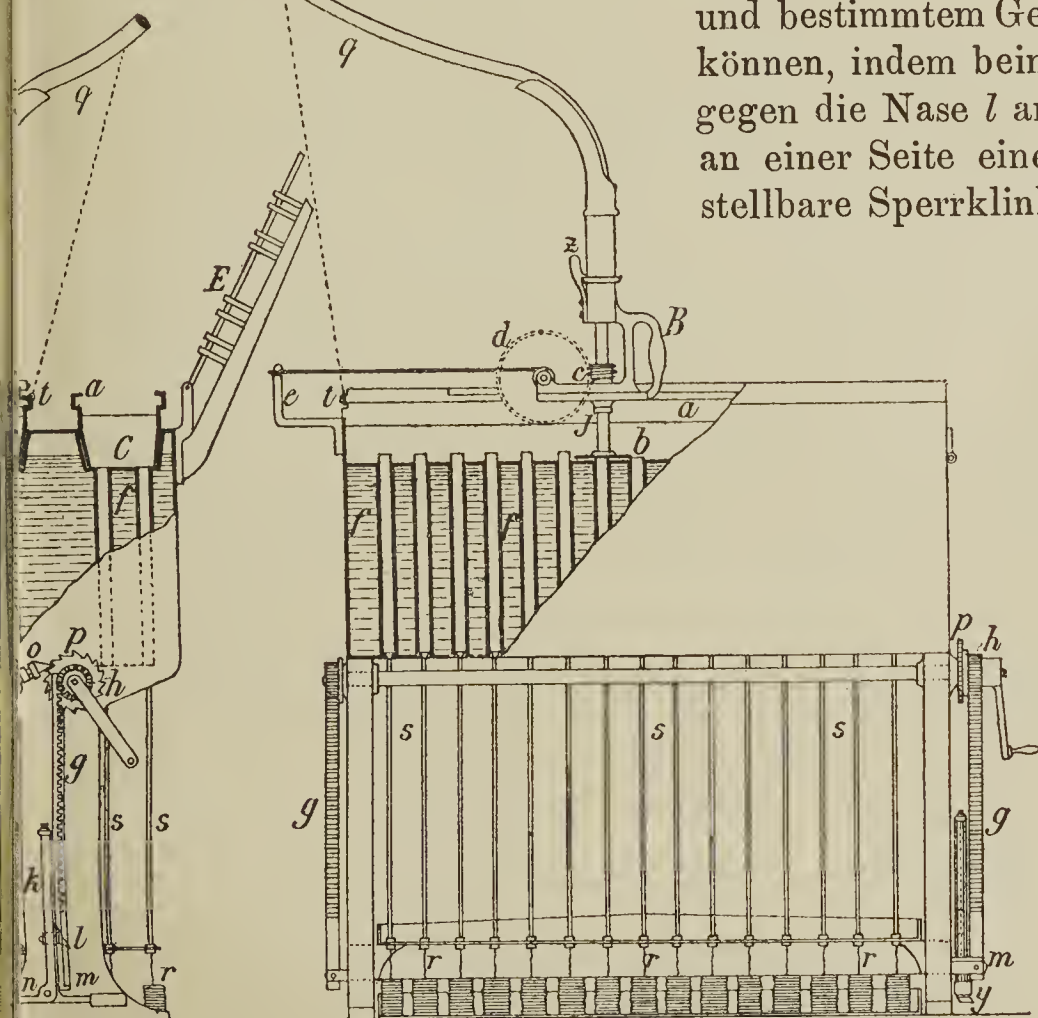
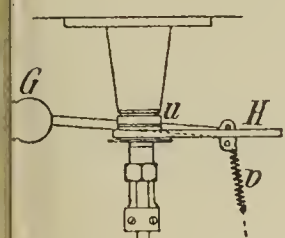


Fig. 122.

Fig. 123.

uf wird durch den Arbeiter der Tritt *y* abwärts bewegt, dadurch die Nase *l*
 kgezogen, wonach ein weiteres Aufwinden der Lichte aus den Formen stattfindet.
 bewegen sich die Lichte, durch welche gleichzeitig die Dochte *r* nachgezogen
 durch die niedergeklappte Klemmvorrichtung *E* und werden dort so lange fest-
 gen, bis die Röhren *s* mit ihrem trichterförmigen Aufsatz niedergewunden sind und
 neutes Füllen der Formen stattgefunden hat. Die Säge, welche bereits vorher

tskerzen. Die Compositionskerze hat durch einen grösseren Gehalt an Stearin das
 re der Stearinkerze, während die Paraffinkerze bläulichweiss durchscheinend ist. (Vgl.
 thauer: Mineralöle.)

cher, Handbuch. 15. Aufl.

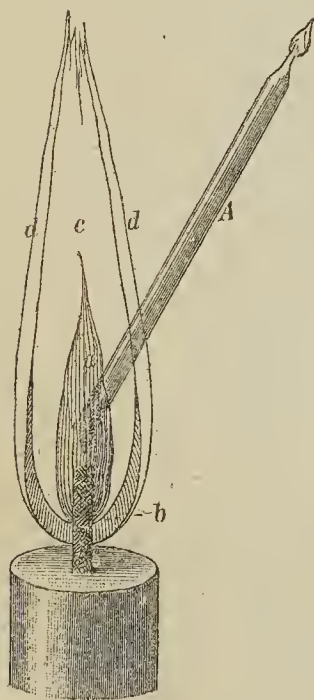
am Ende ihrer Bahn anlangte, wird dadurch selbstthätig ausgerückt, dass die von Supportkante an den an einer Kette befestigten Ring t stösst, wonach das Gewicht derart zur Wirkung gelangt, dass mittels des Riemenführers H der Riemen auf die Scheibe u gebracht wird. Die Feder v dient zur Ausgleichung etwaiger Unterschiede in der Entfernung von der Transmission zu den einzelnen Maschinen.

Das zur Herstellung von Kerzen bestimmte Paraffin wird mit 1,5 bis 2 I Stearin versetzt, für bunte Kerzen bis zu 4 Proc.¹⁾ Einige sollen sogar bis 15 I zusetzen, während umgekehrt den Stearinkerzen oft Paraffin zugesetzt wird. Herstellung schwarzer Kerzen wird das Paraffin mit Anacardiumschalen erwärmt.

Beleuchtung.

Werden feste Körper erhitzt, so beginnen sie bei etwa 400° im Dunkeln schwach zu leuchten, bei etwa 600° werden sie rothglühend, bei 900 bis 1000° weissglühend, während Gase selbst bei 1500 bis 2000° noch nicht leuchtend werden. Das Leuchten der Flamme ist somit nicht als Selbstglühen der Verbrennungsproducte zu erklären, wie auch schon die Betrachtung der Flamme selbst zeigt. Wenn man für schnelle Mischung der zur Verbrennung gelangenden Gase sorgt, so wird die Flamme kürzer, weil der Verbrennungsprocess schneller verläuft, und gleichzeitig heisser, weil weisse kalte Luft mit den verbrennenden Gasen gemischt wird. In gleicher Weise wird

Fig. 124.



Flamme verkürzt und heisser, wenn die Gase vor der Verbrennung stark vorgewärmt werden. Da die aufsteigenden Verbrennungsproducte noch einige Zeit die Temperatur der Flamme nahe beibehalten, so müsste nach W. Siemens ein umgekehrtes Verhalten stattfinden, wenn die Gase selbstleuchtend wären. Das Leuchten der Flamme hört aber in einer scharfen Begrenzungslinie über derselben auf und fällt offenbar mit der Vollendung der chemischen Wirkung zusammen. Es muss mithin diese scharfe Linie und nicht die durch dieselbe erzeugte Erhitzung der Verbrennungsproducte die Ursache des Leuchtens sein. Nimmt man an, dass die Gasmoleküle mit einer Aetherhülle umgeben sind, so muss bei der chemischen Verbindung zweier oder mehrerer solcher Moleküle auch eine veränderte Lagerung der Aetherhüllen derselben eintreten. Die hierdurch bedingte Bewegung der Aethertheile muss sich durch Schwingungen ausgleichen, welche die Ausgipunkte der Licht- und Wärmewellenzüge bilden können²⁾.

In einer Kerzenflamme kann man vier Schichten unterscheiden. Den dunkeln Kern a (Fig. 124) bilden die durch Vergasung der in

1) Eigenthümlich ist das Verhalten der Paraffin-Stearinmischungen. Je nach den Schmelzpunkten und Mengen der Bestandtheile zeigt die Mischung bedeutende Erniedrigung des Schmelzpunktes, z. B. $\frac{2}{3}$ Paraffin von 45° und $\frac{1}{3}$ Stearin von 54° geben eine Composition von 41° (berechneter Durchschnitt 48°). Die gleiche Abweichung (7°) zeigt eine Mischung von $\frac{1}{3}$ Paraffin von 57° und $\frac{2}{3}$ Stearin von 54° ; die Mischung hat einen Schmelzpunkt von 48° . Stearin scheidet sich in der Mischung, so lange diese flüssig, leicht aus. Krey fand einen Stearingehalt in Spitze und Fuss der Compositionskerze um 2 bis 3 Proc. verschieden. — Reten zeigt übrigens in Paraffinmischungen dasselbe Verhalten, nur noch in viel stärkerer Maasse. Krey fand bei 16proc. Reten-Paraffinmischungen (Schmelzpunkt 90° mit Paraffin 54° und 49°) für die Composition von 53° und 47° . (J. 1890, 53.)

2) J. 1883, 1235; 1897, 134; Wied. Annal. 19. 73.

aufgestiegenen Brennstoffe (Talg, Paraffin u. dgl.) gebildeten Gase, welche sich an der eines in die Flamme gehaltenen Glasrohres *A* entzünden lassen. Der Zudrang der Luft entlich gegen die Achse der Flamme gerichtet, der lasurblaue Theil *b* hat daher eine Temperatur. In der leuchtenden Hülle *c* reicht der Sauerstoff der zutretenden Luft nur se zur Verbrennung aus, während in dem nicht leuchtenden Schleier *d* die unvollständigen onsproducte in überschüssiger Luft verbrennen.

Nach Davy wird nun das Leuchten der Flamme bedingt durch den in der Hülle *c* hiedenen festen Kohlenstoff, welcher durch den verbrennenden Wasserstoff u. s. w. hühend wird. — Nach Kersten findet die Verbrennung nicht im Innern, sondern nur in aleier *d* und in dem Theile des leuchtenden Mantels, der ihm zunächst liegt, statt, denn nicht angenommen werden, dass durch eine Schicht glühenden Wasserstoffs und Kohlen- ne Spur Sauerstoff eindringen könne; die im Innern wahrgenommenen Verbrennungs- sind nicht dort entstanden, sondern nur durch Diffusion dahin gelangt. Die Gesamt- der Flamme rührt mithin vom Schleier der Verbrennungszone her. Die Temperatur des der Flamme und des Mantels nimmt nach oben stark zu, und daher ist der leuchtende en welchem der Kohlenstoff durch die Hitze ausgeschieden wird, unten eine dünne Hülle klen Kegels, weiter oben aber, wo die Temperatur, bei welcher die Kohlenwasserstoff- ihre Bestandtheile sich spalten, sich bis in die Mitte erstreckt, erfüllt er das gesammte weshalb man hier eine massive leuchtende Flamme hat. Indem dann der freie Kohlen- sauerstoffreichen Schleier sich nähert, verbrennt er zu Kohlensäure, und hauptsächlich d dieser Verbrennung leuchtet er, und zwar um so mehr, je lebhafter sie ist. In dem er verbrennt mithin zuerst Kohlenoxyd und Wasserstoff zugleich; dass dieser Schleier am Theile noch keinen leuchtenden Mantel bildet, erklärt sich daraus, dass die Masse der Gase noch zu kalt ist, als dass eine Abscheidung von Kohlenwasserstoffen möglich wäre. Frankland zeigte, dass eine Stearinkerzenflamme auf dem Montblanc ihre Leuchtkraft, dass dagegen eine Spiritusflamme unter Druck mit leuchtender, sogar mit russender brennt. Es ist ferner bekannt, dass Wasserstoff und Kohlenoxyd unter Druck mit der Flamme, Schwefelkohlenstoff im Sauerstoff unter starker Lichtentwicklung brennt, es zweifellos auch leuchtende Flammen ohne schwebende glühende Körperchen gibt. Frankland und Tyndall meinten daher, das Vorhandensein dichter Dämpfe der höheren wasserstoffverbindungen in dem Leuchtgase und nicht der ausgeschiedene feste Kohlen- die Ursache des Leuchtens. Im Gase sind Verbindungen von sehr hoher Dichtigkeit, als Dämpfe ebenso wie z. B. der Arsendampf im Stande sind, die Flamme leuchtend zu ; diese Dämpfe halten sich in der Flamme unzersetzt, bis sie den äusseren Mantel der- erreichen und dann in Berührung mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft verbrennen. ah wären es die dichten brennenden Kohlenwasserstoffe selbst, welchen die Flamme ihre kraft verdankt.

Dass aber die gewöhnliche Leuchtflamme thatsächlich glühende Kohlenstofftheilchen ent- lgt daraus, dass die Leuchtgasflamme die durch eine Linse gesammelten Sonnenstrahlen rt und dass eine leuchtende Gas- oder Stearinkerzenflamme in hellerer (elektrischer) Be- ung Schatten wirft. Die gewöhnlichen Leuchtflammen verdanken daher ihre Leuchtkraft hlich wesentlich den glühenden Kohlenstofftheilchen. (Vgl. J. 1875, 1099; 1881, 1041; 4; 1897, 131.)

Nach Lewes wird die Temperatur der Flamme hervorgebracht einmal durch die Zer- der (endothermen) Acetylenmolekel, sodann durch die Verbrennung des Wasserstoffs, oxyds und einiger Kohlenwasserstoffe und endlich durch die Verbrennung der festen theilchen. Er meint, dass die Localisation der Zersetzungswärme des Acetylens für Leuchten eine Hauptrolle spielt. Die mittlere durch die Verbrennungsvorgänge allein her- ufene Temperatur der Flammen würde nicht im Stande sein, die Kohlentheilchen ins zu bringen. Jene Localisation ist durch die Schnelligkeit der Zersetzung des Acetylens gebracht; die Schnelligkeit hängt von der Flammentemperatur und dem Verdünnungsgrad etylens ab. (Vgl. J. 1896, 81.)

Lichtmessung.

Versuche, die Leuchtkraft verschiedener Flammen zu messen ¹⁾, wurden bereits im 1700 gemacht. Lambert benutzte (1760) zuerst den Umstand, dass ein von zwei

¹⁾ Ausführlich in F. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, 1896) S. 66 und 334; ferner J. 1887, 33; 1888, 25; 1889, 69; 1890, 148; 1894, 107; 1896, 65.

Flammen beleuchteter Gegenstand zwei Schatten wirft, die nicht gleich tief sind, die Einwirkung der beiden Flammen auf die die Schatten auffangende Wand ganz gleich ist.

Weitaus am meisten wird zur Messung der verschiedenen Lichtquellen das Photometer von Bunsen angewendet. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einem in einen Ras gespannten Papierschirm, in dessen Mitte sich ein mit Wachs oder Stearin durchscheinender Fleck oder Streifen befindet. Derselbe erscheint hell auf dunkelm Grunde, wenn Schirm auf der Rückseite stärker erleuchtet ist als von der Vorderseite, im umgekehrten aber dunkel auf hellem Grunde (vgl. J. 1887, 45). Man bringt auf die eine Seite des Schirms die Normalflamme, auf die andere die zu messende, und verschiebt diese so lange, bis der Fleck möglichst vollständig verschwindet. Beträgt dann z. B. die Entfernung der Normalflamme vom Schirme 2 dcm, die zu messende Flamme aber 8 dcm, so ist letztere = $8^2 : 2^2 = 16$ Kerzen.

Die Nothwendigkeit, Helligkeitsmessungen nicht nur in der wagrechten, sondern auch in anderen Richtungen zu machen, wurde namentlich fühlbar bei der Prüfung elektrischer Bogenlampen, neuerdings aber auch für die Gasbeleuchtung, besonders für die umgekehrten (invertirten) Brenner. Um dieses zu ermöglichen, muss man entweder Spiegel anwenden (J. 1887, 54), oder den Photometerschirm so drehen, dass er in der Halbirungslinie des Winkelstehe, welchen die zu untersuchenden Strahlen einer Lampe mit den wagrechten Strahlen der Vergleichslichtquelle bilden. (J. 1888, 34.)

Als Lichteinheit benutzt man bis jetzt noch in der Regel eine Kerzenflamme. In Deutschland soll die Photometerkerze einen Durchmesser von 20 mm haben, cylindrisch und so lang sein, dass 12 Kerzen 1 kg wiegen. Die Dochte sollen in möglicher Gleichförmigkeit aus 24 baumwollenen Fäden geflochten sein und trocken für jeden laufenden Meter 668 mg wiegen; sie sind durch einen eingelegten rothen Faden von anderen Dochten zuzeichnen. Das Kerzenmaterial soll möglichst reines Paraffin sein und von einem nicht unter 55° liegenden Erstarrungspunkt. Flammenhöhe 50 mm. — In München gilt noch als Einheit die Stearinkerze, welche aus einem Stearin mit 76 bis 76,6 Proc. Kohlenstoff angefertigt werden soll. Dieselbe verzehrt nach Schilling in der Stunde im Durchschnitt 10,4 g Stearin bei 52 mm Flammenhöhe. — Die englische Walrathkerze hat einen aus 3 Strängen mit je 17 Fäden geflochtenen Docht; sie soll stündlich 120 Grains (7,78 g) Walrath verzehren, wobei sie eine Flammenhöhe von 45 mm hat. — In Frankreich benutzt man die Carcellampe, welche stündlich 42 g Rüböl verbrennen soll.

Das Verhältniss dieser verschiedenen Normalflammen ist nach Schilling:

Vereinskerze	Münchener Kerze	Englische Walrathkerze	Carcellampe
1000	887	977	102
1128	1000	1102	115
1023	907	1000	104
9826	8715	9600	1000

Monier (J. 1884, 1262) fand 1 Carcel = 7,5 Vereinsparaffinkerzen, = 7,5 Bunsen'sche d'Etoile, = 6,5 Münchener Stearin-, = 8,3 Walrathkerzen.

Die so ungemein verschiedenen Angaben über die Lichtstärke der Normalkerzen veranlasste Hefner-Alteneck zur Aufstellung folgender Lichteinheit: Diese Lichteinheit ist die Leuchtkraft einer in ruhig stehender, reiner atmosphärischer Luft brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitte eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem und 8,3 mm äusserem Durchmesser und 25 mm frei stehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen. Diese Lichteinheit ist gleich der Leuchtkraft einer englischen Walrathkerze bei 43 mm Flammenhöhe (J. 1887, 37). Nach Versuchen ist 1 Amylacetatflamme = 0,808 deutsche Vereinsparaffinkerzen = 0,879 engl. Walrathkerzen (J. 1889, 73; 1890, 148; 1893, 151).

Die internationale Conferenz von 1883/84 in Paris hat als Einheit des weissen Lichtes diejenige Lichtmenge angenommen, welche von 1 qc geschmolzenem reinem Platin bei seiner Erstarrungstemperatur ausgestrahlt wird (J. 1884, 1271; 1896, 66).

Auf Grund der Beschlüsse des internationalen Elektriker-Congresses empfiehlt Wiedemann (J. 1897, 126) folgende Grössen:

1. Lichtstärke = Intensität punktförmiger Lichtquellen = Intensité = Puissance lumineuse = Intensity of light = Luminous power = Intensità luminosa.
2. Lichtstrom = Erfüllung eines von einer punktförmigen Lichtquelle ausgehenden räumlichen Winkels mit Licht = Flux lumineux = Flux of light = Flusso luminoso.
3. Lichtleistung = Lichtmenge = Product eines Lichtstromes mit der Zeit seines Bestehens = Eclairage = Quantité de lumière = Quantity of light = Illuminazione.
4. Beleuchtung = Summe aller auf eine Fläche auftreffender Lichtströme per Flächengrösse = Eclairissement = Illumination = Illuminamento.
5. Flächenhelligkeit = Lichtstärke per Fläche = Eclat intrinsèque = Intrinsic brilliancy = Brightness = Splendore und allenfalls
6. Belichtung = Product aus Beleuchtung mal Zeit.

Die Lichtcommission des Elektr. Vereins hat nun beschlossen:

1. Die Einheit der Lichtstärke ist die Kerze; sie wird durch die horizontale Lichtstärke der Hefnerlampe dargestellt.
2. Für die photometrischen Grössen gibt die nachstehende Tabelle Namen, Symbole, Einheiten und deren abgekürzte Bezeichnungen.

Name	Symbol	Einheit	Bezeichnung
Lichtstärke	J	Kerze (Hefnerkerze)	HK
Lichtstrom	$\Phi = J \omega = \frac{J}{r^2} S$	Lumen	Lm
Beleuchtungsstärke	$E = \frac{\Phi}{S} = \frac{J}{r^2}$	Lux (Meterkerze)	Lx
Flächenhelle	$e = \frac{J}{s}$	Kerze auf 1 qc	—
Lichtleistung	$Q = \Phi T$	Lumenstunde	—

Dabei bedeutet

- ω einen räumlichen Winkel,
- S eine Fläche in qm, s eine Fläche in qc, beide senkrecht zur Strahlrichtung,
- r eine Entfernung in m,
- T eine Zeit in Stunden.

Mit der Aufstellung dieser internationalen Lichteinheit ist leider nur wenig gewonnen, da sie nicht wie etwa ein Meterstab verwendet, sondern in jedem einzelnen Falle hergeleitet werden muss, dazu aber solche Vorrichtungen erfordert, dass sie praktisch wohl nie zur Anwendung kommt. Am zuverlässigsten erscheint die Amylacetatlampe, welche voraussichtlich die übrigen Lichteinheiten verdrängen wird.

Die Beleuchtung geschieht:

- 1) durch Verbrennen fester, in Kerzenform gebrachter Brennstoffe, wie Stearin, Paraffin, Wachs;
- 2) mittels flüssiger Stoffe, welche in Lampen gebrannt werden, und zwar flüssige Fette, wie Rapsöl, Olivenöl, Thran; b. flüchtige Oele, namentlich Solaröl, Camphin (gereinigtes Terpentinöl);
- 3) durch Verbrennen von Gasen, welche selbstleuchtend sind, z. B. Steinkohlengas, oder zum Erhitzen von Platin, Magnesia, Zirkon u. dgl. dienen, z. B. Wassergas;
- 4) durch Elektrizität.

Kerzenbeleuchtung.

Geschichte. Plinius beschreibt zwar schon das Bleichen des Wachses, Wachskerzen waren aber erst am Anfang des 4. Jahrh. hergestellt zu sein, Talglichter seit dem 12. Jahrh., Styrkerkerzen seit Anfang des 18. Jahrh., Stearinsäurekerzen seit 1834, Paraffinkerzen seit 1850.

Die Herstellung der Kerzen wurde S. 129 beschrieben; Verwendung vgl. S. 159.

Beleuchtung mittels Lampen.

Als flüssige Leuchtstoffe werden verwendet a) fette Oele, b) flüchtige Camphin, Photogen und Solaröl, oder Erdöl. Von den fetten wendet man vorzugsweise das Raps- oder Kohlsaatoil, das Winterrübseil, das Olivenöl, den Fischthran und seltener das eintrocknende Mohnöl (s. Fette). Seit dem Emporblühen der Paraffin- und Solarölinindustrie und Einführung des Erdöles hat die Bedeutung der fetten Oele als Leuchtmitte ganz ausserordentlich verringert. Neuerdings tritt Spiritus hinzu.

Geschichte. Die Lampe diente schon in den ältesten Zeiten zu Beleuchtungszwecken. Man schreibt ihre Erfindung den alten Aegyptern zu. Von Griechenland und Rom aus verbreitete sich ihr Gebrauch im übrigen Europa. Erst im 18. Jahrhundert treten erhebliche Verbesserungen ein durch Einführung des Glascylinders¹⁾ durch Quinquet und der hohlen Dochte durch Argand im J. 1786. Vor etwa 50 Jahren noch war in Deutschland fast allgemein die gaspraktische Kranzlampe die hauptsächlich eingeführte. Gegen das Jahr 1840 kam die Sturzlampe auf, etwa 1850 die Camphinlampe und die aus Paris stammenden Regulatoren und Moderatoren. In den sechziger Jahren kam die Erdöllampe auf, welche mit der inzwischen verbreiteten Gasbeleuchtung die Oellampe verdrängt hat.

Die Lampe enthält dieselben Theile wie die Kerze, nämlich das Leuchtmittel und den Docht. Bei der Lampe wie bei der Kerze ist das Leuchtmittel flüssig, nur dass in dem Theile der Kerze (der Vertiefung mit dem Dochtende) das Fett im geschmolzenen Zustand gebrannt wird, während in den Lampen das Leuchtmittel bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt und deshalb ein Gefäss erforderlich macht, welches den Leuchtstoff enthält und ununterbrochen gleichmässig die Flammen speist.

Rüböl verdunstet bei gewöhnlicher und selbst bei bis über 100° gesteigerter Temperatur nicht, lässt sich daher nicht entzünden. Erst wenn eine solche Erhitzung des Oeles stattgefunden hat, dass sich entzündliche Gase bilden, findet eine Entzündung und ein Verbrennen des Oeles statt. Das Erdöl oder Solaröl verdampft bei höherer Temperatur und kann unverändert destillirt werden, bei noch höherer Temperatur vergast es und geht zum grossen Theile in Leuchtgas über.

Daher verbrennt Erdöl in freier Luft mit russender Flamme, welche aber sofort in eine weisse, stark leuchtende übergeht, wenn man durch Aufsetzen eines Zugglases und dadurch eine vermehrte Luftzufuhr für die Verbrennung des Ueberschusses an Kohlenstoff sorgt. Während Rüböl nur in vergaster Gestalt zur Flamme gelangt, kommt das Solaröl, und der ihm angehörige minder flüchtige Theil des Erdöles, zum grössten Theile dampfförmig in die Flamme. Daher die Mineralöllampe so zu construiren, dass die Verbrennung so vollständig als möglich erfolge und keine Spur des unangenehm riechenden Dampfes unverbrannt entweiche.

Jede Lampe soll: 1) möglichst viel Licht und zwar innerhalb einer bestimmten Zeit (in aufeinanderfolgende Stunden) möglichst gleichförmig geben. Diese Bedingung, eine Folge der vollständigen und in gleicher Intensität fortdauernden Verbrennung des Leuchtmaterials, kann nur erfüllt werden bei Anwendung von gereinigtem Leuchtstoff, bei Anwendung eines Dichts von gleicher Stärke, bei möglichst gleichmässiger Zufuhr des Leuchtstoffes zur Flamme, bei genügender Erhitzung an der Stelle, wo die Verbrennung stattfindet, damit die Vergasung vollständig vor sich gehe, und durch die Regelung der Luftzufuhr. Eine zu geringe Luftmenge bewirkt oft eine russende Flamme, eine zu grosse Luftzufuhr erniedrigt die Temperatur und gibt Anlass falls dadurch zur Abscheidung von Russ und Bildung von übelriechenden Producten Veranlassung abgesehen davon, dass selbst vollständige Verbrennung der Flamme vorausgesetzt, zu viel Licht die Leuchtkraft der Flamme beeinträchtigt (J. 1883, 1230); 2) das entwickelte Licht soll möglichst zweckmässig benutzt werden; die bekannten Lichtschirme sind als wesentliche Unterstützungsmittel der Beleuchtungszwecke zu nennen.



Eintheilung der Lampen. Nach der Art, in welcher das Oel mittelst des Doctes zu der Stelle gelangt, wo die Lichtentwicklung vor sich geht, kann man sämtliche Lampen ordnen in:

1) Schon Leonardo da Vinci (1452 bis 1519) wusste, dass ein stärkerer Luftstrom die Flamme leuchtender macht. Er empfahl daher, die Lampen mit einem Glascylinder zu versehen. Leider nahm er an, dass der Cylinder durch Wasser gekühlt werden müsse, wodurch wohl ein praktischer Misserfolg erklärlich wird.

1) Sauglampen. Zu den Sauglampen rechnet man die Lampen, in welchen das Oel durch die Capillarität des Dochtes aus dem tiefer gelegenen Oelbehälter an den Brenner gelangt. Je nach Länge des Oelbehälters zum Docht können die Sauglampen eingetheilt werden α) in solche, bei welchen der Oelbehälter ungefähr in der Höhe liegt mit der Flamme des brennenden Dochtes, a) der brennende Docht befindet sich im Oelbehälter selbst wie bei der Küchenlampe und antiken Lampe, oder der Oelbehälter und Brenner sind von einander getrennt und zwar ist das Oelgefäß entweder unter dem Brenner, oder es geht wie bei den Kranzlampen ringförmig um den Docht herum; β) in Lampen, bei welchen das Gefäß für das Oel höher liegt als der Brenner, wie die Lampen mit Sturzflasche.

in der antiken Lampe (Fig. 125) liegt in einem langgestreckten offenen oder verengten Oelgefässe ein Büscheldocht, welcher vorn am Schnabel durch eine runde Oeffnung von einer Blechdille gehalten wird. Da mit dem Verbrauch der Oeles sinkt, so muss der Docht das Oel auf eine Höhe heben, die seine capillare Kraft schliesslich übersteigt; aus Mangel an Nahrung wird daher die Flamme immer düsterer werden und endlich erlöschen.

Fig. 125.

Von denjenigen Sauglampen, bei denen Oelbehälter und Brenner ungefähr gleicher Höhe, aber getrennt sind, seien erwähnt die genannte Studirlampe, bei welcher der Oelbehälter nicht untersteht, sondern seitlich von dem Brenner ist, und die Kranzlampe, d. h. Lampen mit einem ringförmigen Oelbehälter, welcher meist zum Tragen des Lampenschirmes dient. — Alle die Lampen, bei denen Brenner und Oelbehälter in gleicher Höhe liegen, geben zwar bei Benutzung des Saugbrenners ein schönes Licht, doch ist dasselbe meist nur von kurzer Dauer und die Helligkeit eine fortwährend abnehmende.

Um die Verminderung der Lichtstärke während des Brennens der Lampe möglichst zu vermeiden, muss das Oel in dem Brenner möglichst in gleicher Höhe erhalten werden; dies lässt sich dadurch erreichen, dass man den Oelbehälter höher stellt als den Brenner. Selbstverständlich ist aber bei dieser Einrichtung eine besondere Vorrichtung erforderlich, welche die Zufuhr des Oeles zu dem Brenner nach Maassgabe des dort stattgehabten Verbrauches regelt, weil sonst das Oel aus dem Behälter in den Brenner strömen und letzterer überlaufen würde. Solche Vorrichtung zeigte die erst durch die Erdöllampe verdrängte Sturz- oder Flaschenlampe.

(2) Drucklampen. Bei allen Drucklampen ist der Oelbehälter im Fuss der Lampe und weit entfernt vom Brenner. Da die Dochte das Oel auf eine so bedeutende Höhe nicht zu vermögen, so ist bei jeder Drucklampe eine besondere Vorrichtung zum Heben des Oeles vorhanden, die dem Dochte das Oel in grösserer Menge, als er zu verbrennen im Stande ist, zuführt; der nicht zur Verbrennung kommende Theil tropft ab und wird in einem besonderen Gefasse aufgefangen. Sie gehören sämmtlich der Geschichte an.

3) Die Erdöllampen ¹⁾. Die Mineralöle, welche unter dem Namen Solaröl, Ogen, Photogen, Petroleum, Petrosolaröl, Kerosin, Pitt-Oel w. seit dem Jahre 1858 nach und nach das Rüböl verdrängt haben, werden nur Sauglampen verbrannt, bei denen das Oelgefäß unterhalb des Doctes sich befindet. Bei der Sauglampe wirkt die dünnflüssige Beschaffenheit der Mineralöle in Folge des dadurch erleichterten Aufsteigens in den Capillarröhren des Doctes vorthailhaft, so dass durch das Sinken des Standes im Behälter keine wesentliche Abnahme der Flamme verursacht wird. Bei dem hohen Kohlenstoffgehalt der neuen Leuchtstoffe ist zum rauch- und russfreien Verbrennen eine kräftige Zufuhr von atmosphärischer Luft erforderlich; diese wird vermittelt durch ein geeignetes Zugglas, ferner dadurch, dass der Docht nur wenig aus dem Brenner hervorragt, und endlich durch Aufsetzen einer gewölbten Messingkapsel, welche in der Mitte mit einer Oeffnung versehen ist, die länger und breiter als die Mündung des Dochtrohres (mit flachem Dochte); unter



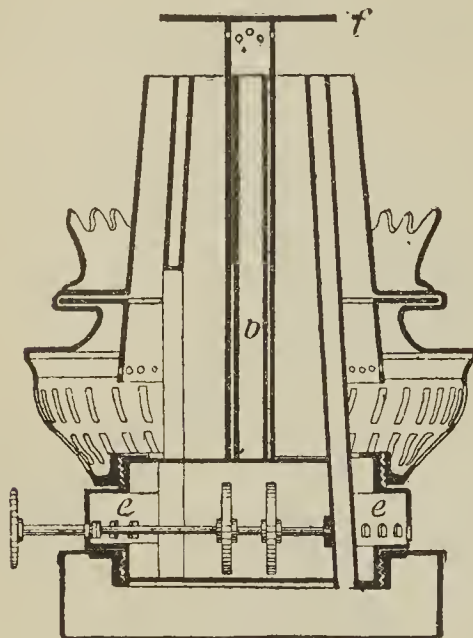
Fig. 125.

1) Vgl. J. 1880, 848; 1881, 1015; 1883, 1260; 1884, 1286; 1885, 1253; 1886, 1118; 77; 1889, 81; 1890, 158; 1894, 109.

der Wölbung findet eine Vermengung der Luft mit den brennenden Dämpfen Mineralöles statt.

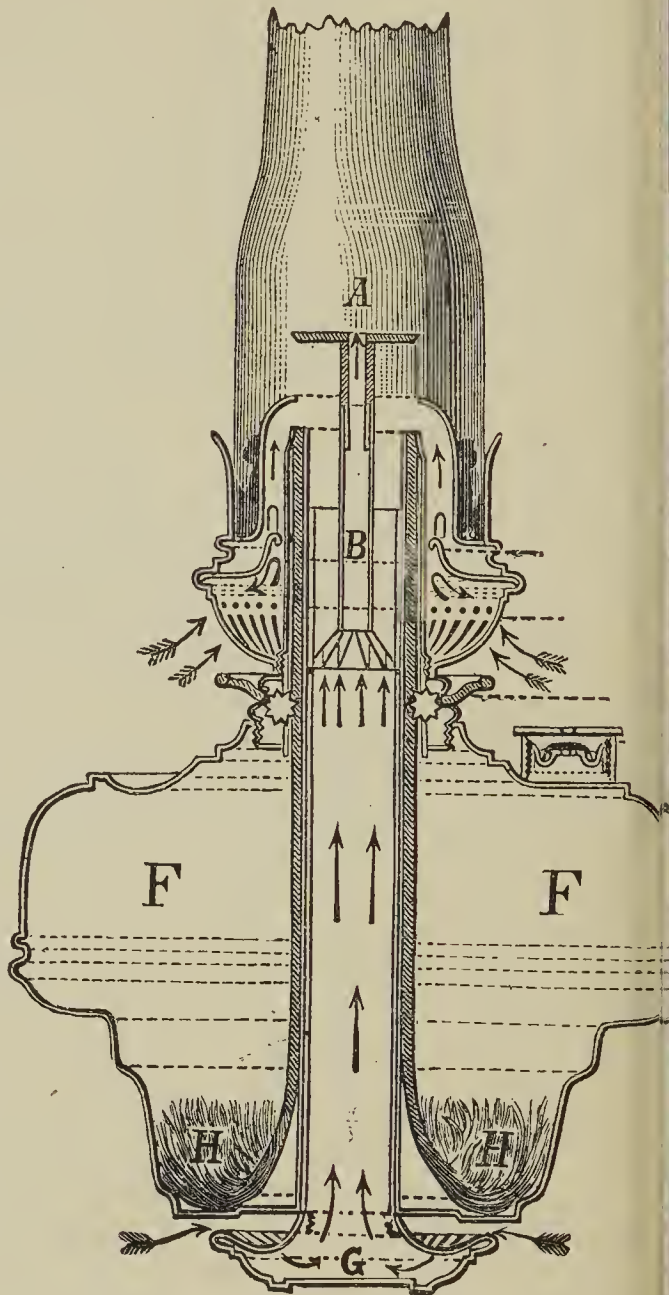
Bei der namentlich für schwere Oele bestimmten Lampe von Schuster Bär (Fig. 126) wird die Luft mittels eines durchlochten Kastens *e*, eines im Inneren der Brandröhre befindlichen Luftrohres *v* und des durchlochten Stieles einer

Fig. 126.



scheibe *f* zugeführt. Da die Brandscheibe und das obere Ende des Luftrohres sich nach dem Anzünden des Doctes schnell erwärmen, so wird kalte Luft in kräftigem Strome angesaugt; diese letztere wirkt gleichzeitig abkühlend auf die übrigen Brennertheile und die Docthtülsen, so dass explosionsfähige Gase sich nicht entwickeln und die Dochte längere Zeit ihre Saugkraft bewahren. Dieser Brenner gibt mit Solaröl oder dem sogenannten Kaiseröl eine helle, weisse, ruhige und völlig geruchlose Leuchtflamme.

Fig. 127.



Die in neuester Zeit in den Handel kommenden sog. Reichslampen geben 110 Kerzen Leuchtkraft. Dieselbe unterscheidet sich dadurch von den sonst üblichen Erdöllampen, dass das Luftzuführrohr *G* (Fig. 127) mitten durch das Oelgefäß mit Docht *H* geht. Der sternförmige Einsatz *B* mit Brandscheibe *A* regelt die Luftvertheilung.

Regenerativerdöllampen haben bis jetzt keine nennenswerthen praktischen Erfolge (J. 1887, 85; 1890, 158).

Besonders für Arbeiten im Freien sind neuerdings die Oeldampfbrenner wichtig geworden, in denen schwere Steinkohlentheeröle zerstäubt verbrannt werden. Nach Hannay wird z. B. das bei *a* (Fig. 128 S. 137) unter Druck zugeführte, durch die mit feiner Oeffnung versehene Düse *c* des Rohres *b* austretende Oel an der Brennermündung zerstäubt, indem durch die Flamme Pressluft oder Dampf um die Düse *c* in den Raum zwischen *c* und der äusseren Düse *d* geleitet wird. Die

1) J. 1887, 87; 1888, 79; 1889, 83; 1890, 160; 1894, 110.

mit etwas geringerem Drucke als der Brennstoff bei *e* eingeführt, durchstreicht *f* sowie Schlange *g* und gelangt durch Rohr *h* nach dem Raume zwischen den *c*, *d*, während Verbrennungsluft ausserdem durch Löcher eines Mantels *i* über *h* und *n* zugeleitet wird. Ein kleiner Dochtbrenner *m* entzündet die etwa erloschene Flamme wieder.

Bei der Beleuchtungsvorrichtung der Lucigen Light Comp. wird Brennstoff der Pfanne *p* (Fig. 129) aus einem luftdicht geschlossenen Behälter *o* und des Lufteinlasses *q* zugeführt, so dass in *p* ein nahezu gleich-
 nder Abstand herrscht. Das Oel wird an der Oberfläche entzündet und in die
 dieser Flamme wird mittels des Stutzens *s* Wasserdampf eingeführt, welcher
 zeitig durch die Oeffnungen *r* und *s* Luft ansaugt. Die Verdampfung des in *v*
 führten Druckwassers erfolgt in der Schlange *w* durch die erzeugte Flamme

Die so erzeugte Flammengarbe schlägt innerhalb der Schlange *w* empor und
 eöffnung *z* heraus.

Solaröllampen erforderten nach Grotowsky (J. 1890, 66) für 100 Kerzen-
 en 318 g Solaröl. Nach Glasenapp waren 339 bis 500 g russisches Erdöl

Fig. 128.

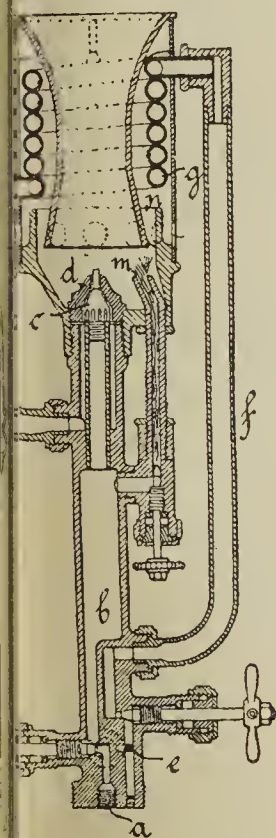


Fig. 129.

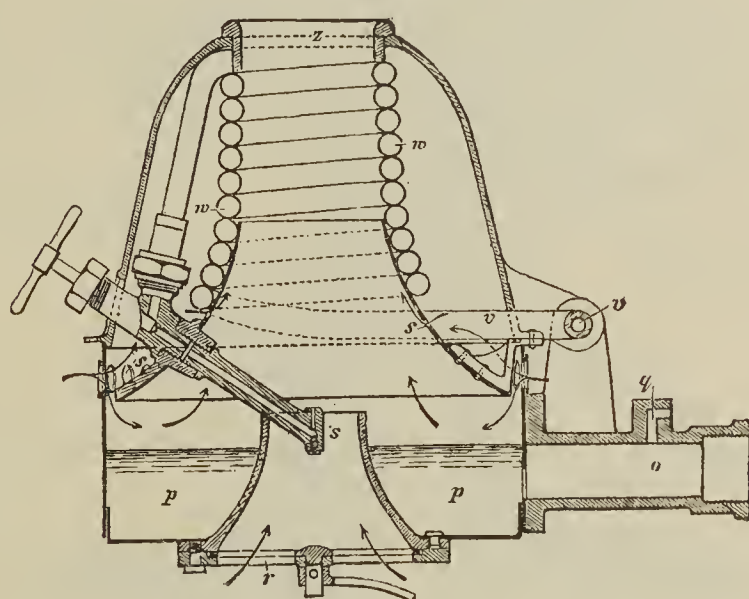
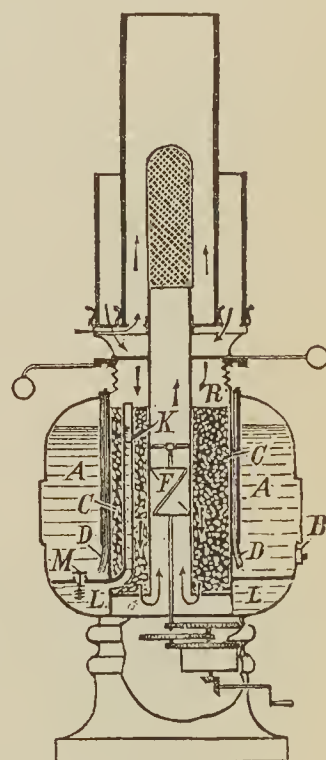


Fig. 130.



derlich (J. 1887, 82). Für die besten grossen Brenner fand Verf. früher
 1883, 1229) einen Erdöl- oder Solarölverbrauch von nur 280 bis 300 g für
 Kerzenstunden in wagrechter Richtung (vgl. S. 144). Becker (J. 1894, 111)
 lt für 268 g amerikanisches und nur 230 g russisches Erdöl 100 Kerzenstunden.
 Petroleumglühlichtlampe. Nach L. V. Lewitzki (D. R. P. Nr. 96056)
 die obere Kammer *A* (Fig. 130) des Petroleumbehälters, in welche durch einen
 en *B* mittels Druckpumpe die Flüssigkeit eingeleitet wird, durch ein Regulir-
M mit einer unteren Kammer *L* in Verbindung, von der aus die zum Imprägniren
 aufgeschütteten Materials *C* nothwendige Petroleummenge in eine oder mehrere
 röhren *K* geleitet wird. Die zur Mischung nothwendige Luft wird in einer
 mer *R* durch einen zwischen zwei innerhalb des Behälters *A* concentrisch angeord-
 Cylindern befindlichen Docht *D*, nach dessen Anzündung, erwärmt und dadurch
 lasst, das imprägnirte Material zu durchstreichen, um dann als Gasgemisch mit

Hilfe eines im Lampensockel befindlichen Triebwerkes und eines mit ihm in Verbindung stehenden Flügelwerkes *F* zu dem Glühstrumpf geleitet und dort entzündet werden. — Die Erdölgühlichtlampen haben noch sehr wenig Verbreitung gefunden, mehr die Spirituslampen.

Spiritusbeleuchtung. Die Fortschritte in der Herstellung von haften und billigen ¹⁾ Glühstrümpfen veranlasste zu Versuchen, Spiritus zur Beleuchtung zu verwenden ²⁾. Die Lampe von Schuchardt hat keinen Docht. Wie Fig. 132 andeutet, fließt der durch Verschraubung *a* in den ringförmigen Behälter *A* Spiritus durch zwei Rohre in den Behälter *B* und steigt von hier in dem mittleren Rohre auf. Soll die Lampe entzündet werden, so lässt man durch Hahn *b* eine bestimmte Menge Spiritus in die Schale *e* fließen und entzündet diesen. Dadurch wird die darüber befindliche Wärmeflamme entzündet, welche den Spiritus im Mittelfelde verdampft. Der aufsteigende Dampf tritt bei *n* in einen kleinen Bunsenbrenner, welchem der Glühstrumpf *C* aufgehängt ist. Nach Versuchen des Verf. (J. 1899

Fig. 132.

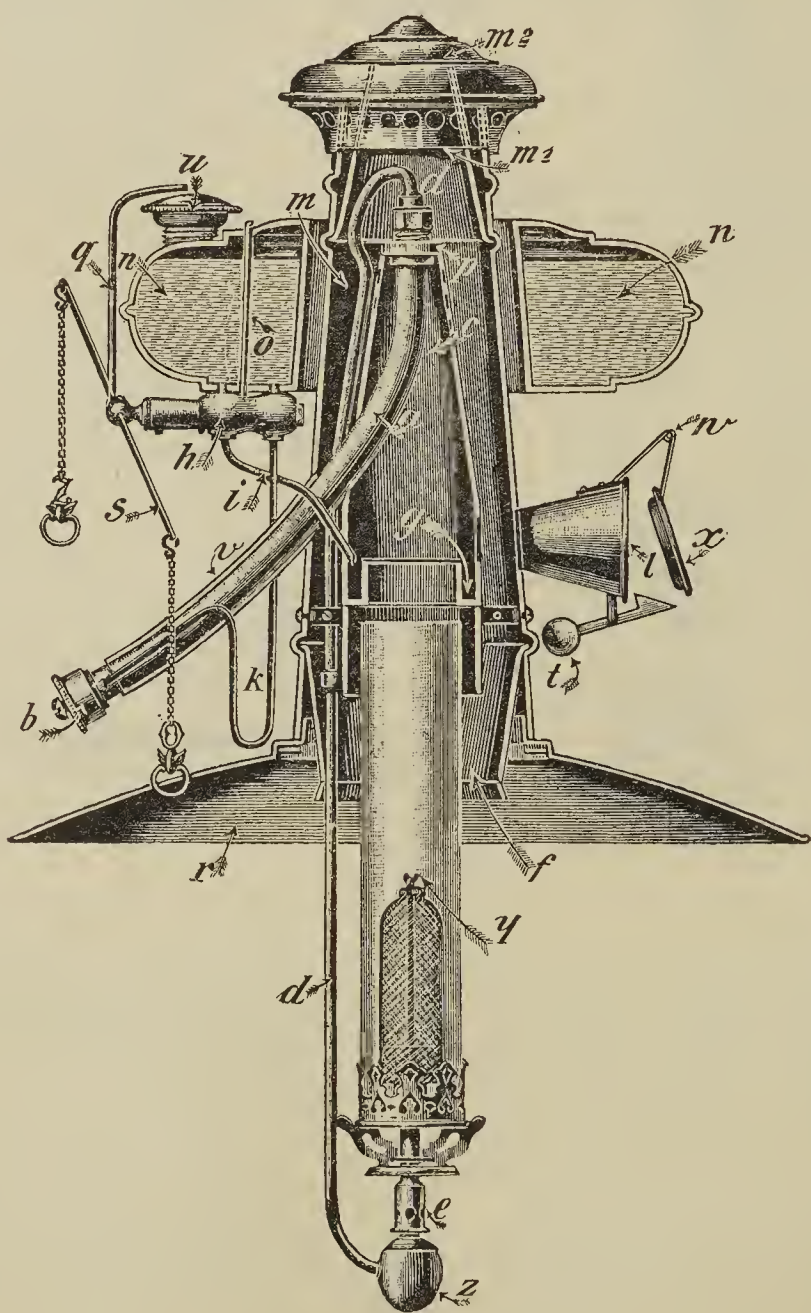
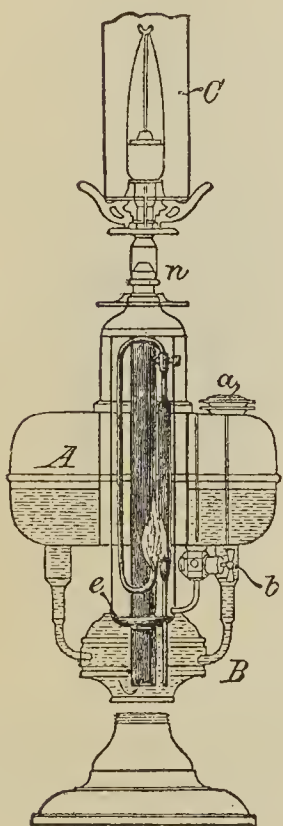


Fig. 131.



gibt die Lampe ein angenehmes Licht bei Verwendung von 93proc. Spiritus, welches besser noch ist als gewöhnlicher Spiritus, während der Spiritus unter 90 Grad nicht mehr brennbar ist. Von 90 Grad Spiritus braucht die Lampe im Durchschnitt stündlich 4 Zentimeter und gab mit dem Glühstrumpf 4 Zentimeter, nach etwa 2 Stunden nur noch 1 Zentimeter Kerzen. — Die Lampe von Siemens hat keinen Docht versehen.

In der Lampe von Schuchardt (Fig. 132) kann selbst 80 Grad Spiritus gebrannt werden. Die Füllung der Lampe geschieht in geschlossenem Zustand durch *u* in das Bassin. Zum Anzünden lässt man den Doppelhahn durch Herunterziehen

des Ringes *o*. Hierdurch wird die Verbindung des Bassins durch das Verbindungsrohr *k* mit dem Vergaser *a*, ferner die Füllung des ringförmigen, mit Asbest ausgefütterten

1) 1 k Thoriumnitrat kostete 1895 noch 1800 bis 1900 Mk., 1899 nur 35 bis 36 Mk.

2) J. 1896, 67; 1897, 129; 1898, 94.

rmers g durch das Ablaufrohr i mit einer bestimmten, zur Einleitung der Ver-
 nöthigen Menge Spiritus bewirkt. Dann öffnet man die Verschlussklappe x
 indtrichters l und entzündet durch Einführen einer brennenden Lunte in den
 er den im Vorwärmer befindlichen Spiritus. Der in dem Vergaser enthaltene
 us wird dadurch zum Sieden erhitzt, und der Spiritusdampf tritt nun durch das
 z und die Kugel z in den Brenner und entzündet sich oberhalb des Cylinders an
 n Vorwärmer noch brennenden Spiritus. Nachdem so die Lampe angezündet ist,
 die weitere Verdampfung des Spiritus durch die Hitze der Leuchtflamme bewirkt.
 icherheitshebel q soll vermöge seiner Stellung die Füllung des Bassins mit Spiritus
 i geschlossenem Hahn ermöglichen. Im Vergasungsrohr a befindet sich ein mit
 t gefülltes Rohr aus Drahtgaze. Durch diese Vorrichtung wird ein heftiges
 llen des an dem Vergaser siedenden Spiritus verhindert und eine gleichmässige
 fentwicklung bewirkt. Der Vergaser hat an dem einen Ende die Verschrau-
 b, die zum Zweck einer etwa nöthig werdenden Reinigung oder Erneuerung der
 füllung entfernt werden kann. Die obere Verschraubung p verbindet den Ver-
 a mit dem Brennerrohr d . Die Kugel z enthält ebenfalls eine in Drahtgaze ein-
 te Asbestfüllung, welche die beim Beginn der Vergasung sich zu Flüssigkeit con-
 enden Dämpfe aufnimmt. In Folge der bald eintretenden Erwärmung der Kugel
 n diese flüssig gewordenen Antheile wieder allmählich verdampft. Das Aus-
 n der Lampe wird durch Herunterziehen des Ringes z bewirkt. Hierdurch wird
 spirituszufluss zum Vergaser abgesperrt. Die Lampe brennt dann noch kurze
 weiter, bis der im Vergasungsrohr noch enthaltene Spiritus verdampft ist. —
 che ergaben im Mittel 71,3 Hefnerl. für 138,2 cc Spiritus, somit 196 cc für
 Kerzenstunden.

Lucin von Guttman und Herzfeld ist eine Lösung von Naphtalin u. dgl. in Spiritus,
 ohne Glühstrumpf verbrannt wird (vgl. J. 1899).

Gasbeleuchtung.

Den Antheil der Bestandtheile des Leuchtgases an der Leuchtkraft der
 ne prüften Thorp und Frankland (J. 1888, 95). 1 Kubikfuss (28,3 l) Benzoldampf
 asserdampf verdünnt gab in einem Fall 69,71 Kerzen, mit Kohlenoxyd in gleichem Maass
 scht dagegen 73,38 Kerzen, und mit Grubengas 92,4 Kerzen, in einem anderen Versuch
 Kerzen. Mit letzterem wurden also bei derselben Menge Benzol etwa 30 Proc. mehr
 tkraft erlangt, als beim Verdünnen mit Wasserstoff. Es ist ausser Zweifel, dass die viel
 e Temperatur der Grubengasflamme die höhere Lichtwirkung hervorruft gegenüber der
 erstoffflamme; die glühenden Theilchen werden bei ersterem auf eine höhere Temperatur
 cht und dadurch grössere Leuchtkraft erzielt¹).

Nach Deville (J. 1889, 36) erzeugten 3,939 g aromatische Kohlenwasserstoffe mit 77 Proc.
 l im Gas 0,622 Carcel oder 0,157 Carcel für 1 g aromatischer Kohlenwasserstoffe. In
 enten der gesammten Leuchtkraft ausgedrückt werden geliefert:

von den schweren Kohlenwasserstoffen	34,9	
„ „ aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 92 Proc. Benzol	49,2	} 65,1
„ „ „ „ „ 52 „ „	15,9	

Fernere Untersuchungen haben gezeigt, dass die 3 bis 4 Proc. Aethylen, welche im mittleren
 enthalten sind, nur wenig zur Leuchtkraft beitragen. 1 Proc. erhöht die Leuchtkraft um
 Proc., sonach die obigen 3 bis 4 Proc. um 10 bis 13 Proc. Es würden für Acetylen und
 len 22 bis 25 Proc. der Leuchtkraft übrig bleiben.

1) Nach J. Sheard bewirkt je 1 Proc. Kohlensäure im Leuchtgas eine Abnahme der
 tkraft um 2,3 Proc. beim Argandbrenner, 5,6 Proc. beim Flachbrenner und 9,9 Proc. beim
 'schen Brenner. (J. 1888, 88.)

Die Brenner für Leuchtgas werden aus Metall, besser aber aus Porzellan oder Speckstein hergestellt, da sich bei diesen die Gasausströmungsöffnungen nicht durch Oxydation verstopfen.

Man unterscheidet besonders: 1) Der Einloch- oder Strahlenbrenner besteht aus einem kurzen, hohlen Cylinder, welcher oben durch eine mit einem Loch versehene Deckplatte verschlossen ist. 2) Der Schnitt- oder Schlitzbrenner enthält im knopfförmigen Ende einen mit der Säge gemachten Einschnitt. Die Flamme ist flach, mehr breit als hoch, und findet besonders bei der Strahlbeleuchtung Anwendung. Der Form der Flamme wegen nennt man diesen Brenner auch Fledermausbrenner. Wenn zwei Schnittbrenner so gegeneinander geneigt sind, dass die beiden Flammen sich durchdringen und eine einzige Flamme bilden, so nennt man den Zwillingbrenner, welcher mehr Licht gibt, als die beiden einzelnen Brenner, aus denen er besteht, für sich zu entwickeln vermögen. 3) Der Zweilochbrenner (Manchesterbrenner, Fischschwanzbrenner) hat statt des Schlitzbrenners zwei Oeffnungen, welche unter einem Winkel gegen einander geneigt sind, so dass die beiden aus ihnen austretenden Gasströme sich gegenseitig ablenken und zu einer Flamme vereinigen, welche mit ihrer Fläche rechtwinkelig zu der Ebene der beiden Oeffnungen liegt. 4) Bei dem Argand'schen Brenner besteht die Flamme aus einer kreisrunden Reihe kleiner Strahlen, deren jeder aus einer besonderen Oeffnung hervortritt. Der Brenner ist ein hohler Kranz, welcher auf der Oberseite mit feinen Oeffnungen versehen ist (vgl. J. 1882, 1120). 5) Der Dumas-Brenner gleicht dem Argand-Brenner, nur ist die Flamme durch einen Gasstrom geleitet, welcher aus einer kreisrunden Schnittöffnung hervortritt. 6) Beim Sonnenbrenner hat man eine Anzahl von Zweiloch- oder Schnittbrennern, die so gestellt sind, dass deren Flammen in einander fließen; sie sind mit einem Reflector und Ventil versehen und eignen sich zur Beleuchtung von Kirchen, Theatern, großen Sälen u. dgl.

Eine wesentliche Verbesserung sind die mit Vorwärmung von Gas und Luft versehenen sogen. Regenerativgasbrenner¹⁾. Der Brenner von Fr. Siebel besteht, wie Fig. 133 bis 135 (S. 141) zeigen, aus mehreren in einander gestellten senkrechten Behältern. Die Luft, welche unten durch die Schlitzlöcher bei *a* einströmt, nimmt die mit Pfeilen bezeichneten Wege durch die äusseren Luftgeneratorkammern *d*, um ausserhalb des Porzellancylinders *z* mit dem aus den im Regenerator kreisförmig gestellten Röhren *r* entweichenden Gase zu verbrennen. Die gebildeten Verbrennungsproducte entweichen zum Theil abwärts durch den hohlen Porzellancylinder *z* und den inneren Regenerator *s* durch den Stutzen *q* in das Esse, welches seitlich des Hauptkörpers aufwärts in die oberhalb des Porzellancylinders aufgestellte Esse führt; ein anderer Theil der Verbrennungsproducte entweicht abwärts in die Esse. Indem die letztere direct durch einen Theil der Verbrennungsproducte erwärmt wird, dient der durch den Regenerator *s* abwärts gezogene Theil derselben zur Vorwärmung der Luft und des Gases. Es ist zu bemerken, dass die vorgewärmte Luft vermittels sogen. Luftzertheilungskammern, welche an den Mündungen der Gasröhrchen und etwas darüber angebracht sind, zertheilt und geleitet wird. Es ist ersichtlich, dass die zur Vorwärmung der äusseren Regeneratorkammern aufwärts geführte Luft und das aus dem Regenerator entweichende Gas den entgegengesetzten Weg nimmt, wie die im mittleren Regenerator abwärts geführte Flamme, also bei hinreichender Heiz- bez. Kühlfläche

1) J. 1881, 1031; 1882, 1129; 1883, 1073; 1885, 1282; 1886, 1141; 1887, 138; 1888, 1889, 84; 1890, 162.

diger Austausch der Wärme zwischen Luft-, Gas und Flammenproducte
et.

o es darauf ankommt, das Licht nach unten zu werfen, sind die umgekehrten
er mit Vorwärmung, die sog. invertirten Regenerativbrenner empfehlenswerth.
n Brenner von Siemens führt das Gaszuleitungsrohr *G* (Fig. 136) in den
nten Gasring *R*. Dieser trägt nach unten zu eine Anzahl kreisförmig ein-
ubter oder eingetriebener Brennröhrchen *r*, welche sich nach unten, wie die
ng Fig. 137 darstellt, zu einem kleineren Kreis zusammenziehen. An der
n und engsten Stelle des durch die Brennröhre *r* gebildeten Kreises befinden

Fig. 133.

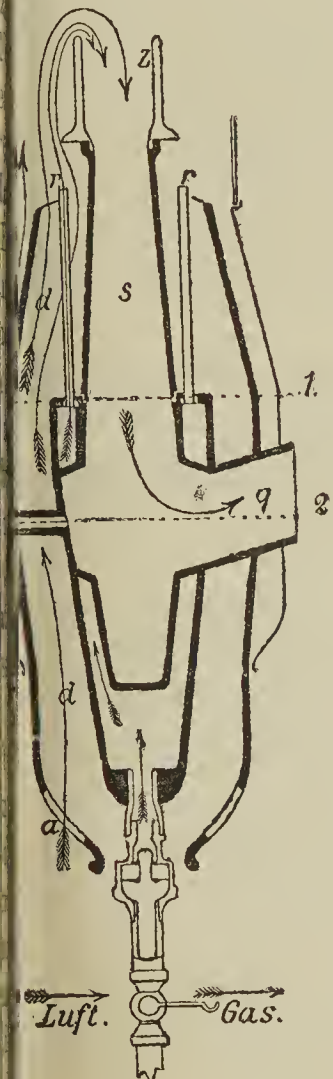


Fig. 134.



Schnitt 1—1

Fig. 135.

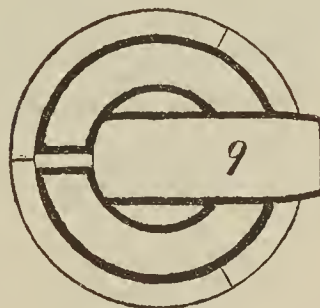


Fig. 136.

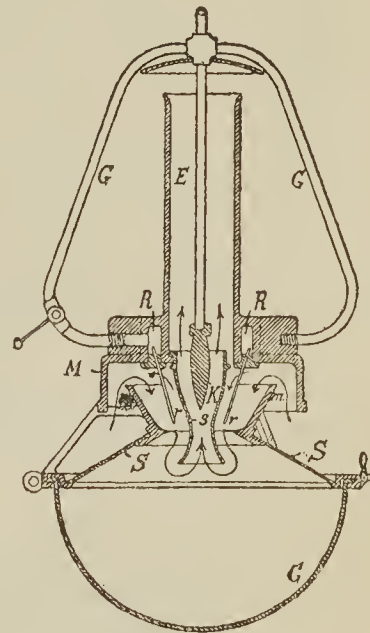
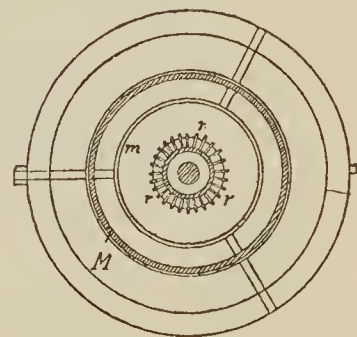


Fig. 137.

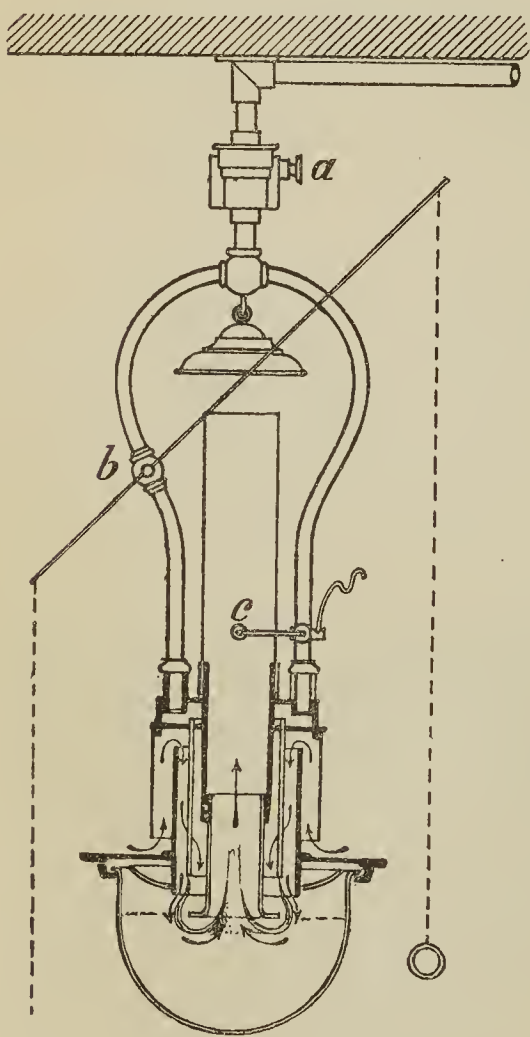


e Mündungen derselben. An dieser Stelle entweicht das durch die Gaszuleitungs-
n den Gasring geführte Gas nach unten behufs Verbrennung. Die dazu erforder-
e Brennluft wird von unten (siehe Pfeile) in den äusseren Mantel *M* eingeführt,
zuerst nach oben über den sich analog der Stellung der Brennröhre nach oben
ernden Mantel *m*, um von oben in den Raum, in welchem die Brennröhre sich
n, dieselben umgebend, einzutreten und mit dem Brenngas als Flamme nach
zu entweichen. Zur besseren Zusammenführung von Gas und Luft trägt der
Mantel *m* am unteren Ende nach innen zu eine Leitfläche, wodurch der Durch-
Querschnitt an dieser Stelle sehr verengt wird. Die Flamme entwickelt sich
abwärts, wird aber durch den unten zu ausgeschweiften Essenhals *s* aus Porzellan
anderen feuerfesten Stoffen oder auch Mineral oder Metall, wieder aus einander
en, den unteren Rand des Essenhalses umgebend nach innen abgelenkt, um
den eigenthümlich geformten Essenhals aufwärts durch den Gasring nach der
zu entweichen. — Der hier aus Porzellan dargestellte Essenhals *s* besitzt eine

starke Einschnürung in der Höhe der am Mantel *m* angebrachten Leitfläche, die Schnürung der Flamme ausserhalb und innerhalb des Essenhalses sich auf einer Horizontalebene befindet. Die untere Erweiterung des Essenhalses ist trompetenförmig gestaltet, während derselbe sich nach oben kegelförmig erweitert. Am oberen Ende trägt der Essenhals eine Bajonettverschlussvorrichtung, die es ermöglicht, den Essenhals von unten in den Brennring oder in die Esse einzusetzen, wenn Ersatz erforderlich wird. Im oberen erweiterten Theile des Essenhalses ist ein conisch geformter oder hohler hellfarbiger Körper *K* aus feuerfestem Material derart angebracht, dass die Verbrennungsproducte nach aufwärts steigend diesen Körper umgeben und ihn berühren behufs Abgabe ihrer mitgeführten Wärme. Dieser feuerfeste Körper wird dadurch sehr heiss und dient dem Zwecke, die so erhaltene Wärme durch Strahlung auf die inneren Flächen des Essenhalses zu übertragen. Durch diese Anordnung wird ein grosser Theil der sonst verloren gehenden Wärme der Verbrennungsproducte genutzt, und zwar um den Essenhals *s*, die Brennröhre *r* und die Mäntel *m* durch Leitung und Strahlung zu erwärmen; mit deren heissen Flächen wird die geführte Brennluft in innige Berührung gebracht, also ebenfalls hoch vorgewärmt. Der erforderliche Gasverschluss wird durch die Glashalbkugel *G* und den Glasverschluss *v* gebildet; letzterer gestattet auch, dass ein Theil des erzeugten Lichtes unmittelbar nach oben geworfen wird.

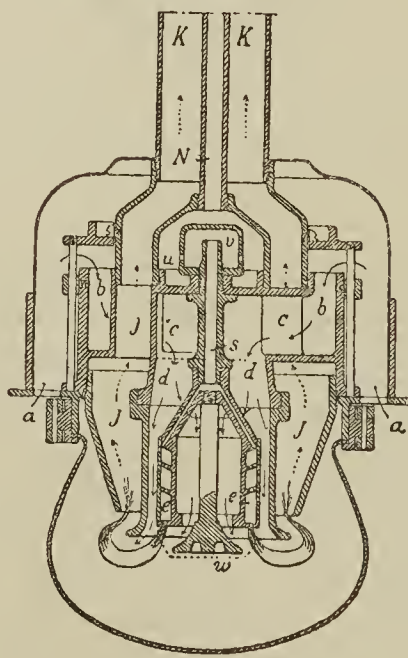
Die Firma Friedr. Siemens & Co. in Berlin SW. liefert diese Brenner in der durch Fig. 138 (theilweiser Durchschnitt) verdeutlichten Form. Bei *a* befindet sich die Stellschraube des Gasdruckreglers, bei *b* der Gashahn, bei *c* die Zündflamme (vgl. J. 58 u. 140).

Fig. 138.



Beim Regenerativgasbrenner von Foster wird das durch Rohr *N* (Fig. 139) geführte Leuchtgas namentlich in der Erweiterung vorgewärmt, geht durch kleine Oeffnungen in den Raum *v* und durch Rohr *s* zu dem ringförmigen Brenner *e*. Die bei *e* gesaugte Luft gelangt durch das ringförmige Rohr *s* aus durch zwei seitliche Verbindungen *c* in den ringförmigen Raum *d*, um dort in den Pfeilrichtungen nach beiden Seiten des Brenners auszutreten, wobei der Luftstrom durch Annäherung möglichst nahe an der Flamme geführt wird. Die heissen Verbrennungsproducte entweichen durch den ringförmigen Raum *J* und durch den Auszug *K*.

Fig. 139.



Bei dem Brenner von Wenham geht das Leuchtgas durch das unten verlaufende Rohr *g* (Fig. 140 S. 143) zum Brenner *e*. Die Luft strömt von *a* durch Rohre in den Raum *C* zum Brenner, während die Verbrennungsgase im Zwischenraume *z* aufsteigen und dabei Gas und Luft vorwärmen.

Gasglühlicht. Auer v. Welsbach entleuchtete das Leuchtgas, d. h. er
nte es in einem Bunsen'schen Brenner und erhitze darin einen cylindrischen
mantel zum Glühen. Fig. 141 zeigt einen gewöhnlichen Bunsen'schen
a, über welchem ein Mantel s aus
der Baumwolle mittels Platindraht
an stellbaren Träger b hängt. Das
ist getränkt mit einer Lösung von
saurem Lanthan und Zirkon, oder
oder Erbium und Zirkon, welch
auch durch Magnesia ersetzt werden
Durch die Flamme wird das Gewebe
ent und es bleibt ein cylindrischer
körper der betreffenden Oxyde zurück,
ein ruhiges Licht ausstrahlt. —
htmenge nahm aber bald ab, zudem
r Mantel sehr zerbrechlich (vgl.
, 134). Pintsch verbesserte den
; die Lampe verlangte aber vor wie nach sehr vorsichtige Behandlung (vgl.
, 112 u. 116).

zwischen sind diese Glühkörper ganz erheblich verbessert, so dass dadurch die
ativbrenner überholt sind. Nach neueren Untersuchungen (J. 1898, 426) be-
die Glühstrümpfe jetzt wesentlich aus Thoroxyd. Auf die Glühkörper,
auf 99 Th. Thorerde 1 Th. Ceroxyd enthalten, sind hinsichtlich des Licht-
asvermögens Neodymoxyd, Zirkonerde, Lanthanoxyd und Yttererde in Mengen
rund 1 Proc. ohne Einfluss. Von Neodymoxyd, Lanthanoxyd und Yttererde
ichtigen selbst 2 Proc. die photometrische Wirkung nicht. Erheblichere Mengen
stoffe sind schädlich. Reine Gemische von Thorerde mit Ceroxyd erfordern
gerzenstunde folgende Gasmengen:

Thorerde Proc.	Ceroxyd Proc.	Gasverbrauch nach Brennstunden		
		100	400	800
99,9	0,1	12	15	15 l Gas
99,5	0,5	3,3	4,3	5,2
99	1	2,6	3,0	3,6

rnere Versuche ergaben:

Glühkörper		Stündl. Gasverbrauch für 1 Hefnerlicht
Thorerde Proc.	Ceroxyd Proc.	
99	1	1,7 l
98	2	2,2
97	3	2,4
96	4	4,2
90	10	13
80	20	27 bis 34
70	30	31 „ 85
50	50	87 „ 110

e Helligkeit eines Glühlichtbrenners nach verschiedenen Richtungen be-
H. Krüss (J. 1898, 99):

		Gasglühlicht- brenner	Derselbe mit Holophanglocke
80°	nach unten	0,7	16,5
70°	„ „	5,9	25,4
50°	„ „	23,4	24,1

Fig. 140.

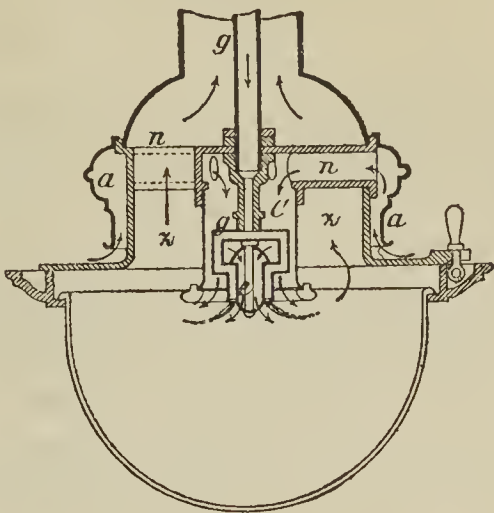


Fig. 141.



	Gasglühlicht- brenner	Derselbe mit Holophanglocke
30° nach unten	44,0	45,7
10° " "	52,2	60,5
0° horizontal	60,5	63,2
10° nach oben	60,5	61,9
30° " "	53,6	18,2
50° " "	45,7	23,4

Ueber die Theorie des Glühlichtes gehen die Ansichten noch auseinander. Einige nehmen Molecular- bez. Contactwirkungen an (J. 1897, 132). Dagegen nach Le Chatelier (C. r. 126, 1861) der Vergleich der Strahlung, welche einem mit Glühkörpermasse überzogenen Thermoelement einerseits von der Ober- andererseits von Stellen, an denen durch Lücken in der Auermasse das Platin gelegt war, ausgesendet wird und der Vergleich mit der Strahlung anderer erwärmter Körper, dass das selective und, namentlich im Roth, sehr kleine Emissionsvermögen der Glühkörperoxyde dieselbe zwingt, in der Flamme eine höhere Temperatur als andere Körper anzunehmen, um die zugeführte Wärmeenergie in Gestalt von Strahlung zu zerstreuen ¹⁾. Die Temperatur der Glühstrümpfe im Brenner wird zu rund 1800 angenommen, wo die auf ein Thermoelement aufgetragene Masse die gleiche Strahlung zeigt. Die gesammte von den Glühstrümpfen ausgestrahlte Energie ist erheblich geringer als die eines absolut schwarzen Körpers, trotzdem letzterer viel weniger sichtbaren Lichtstrahlen entsendet. — Diese Theorie wird durch das Nernst'sche Licht (S. 150) bestätigt.

Stephani (J. 1894) verglich die Spectra des Auerlichtes und des Bogenlichtes. Die Farben sind an Ausdehnung und Intensität gleichmässig vertreten, so dass ihre Mischung weisses Licht des Bogenlichtes erzeugt. Beim Auerlichte dagegen überwiegt bedeutend die Intensität, ja sogar an Ausdehnung der grüne Theil des Spectrums, sehr spärlich ist das Roth vertreten; das Roth hat dabei keine grössere Ausdehnung als beim Bogenlichte. Das Uebergewicht des grünen Theiles mit dem Mangel der dazu gehörenden Complementärfarben ist die Ursache der grünen Lichtfarbe beim Auerlichte.

roth	orange	gelb	grün	blau	violett	Auerbrenner
roth	orange	gelb	grün	blau	violett	Bogenlampe

Bewährt hat sich das Glühlicht von Fahnehjelm. Ein Fischschwanzbrenner wird mit Wassergas (S. 50) gespeist und durch die Flamme Stäbchen aus Magnesia gezogen.

1) Nach Tyndall (Wärme, eine Art der Bew. 1875 S. 535) enthält die Strahlung einer hellen Gasflamme höchstens 4 Proc. Lichtstrahlen. Ein gewöhnlicher Argandbrenner liefert nun wiederum nach Messungen von Helmholtz etwa 12 Proc. Wärmestrahlen im Vergleich seiner Verbrennungswärme. Aus beiden folgt, dass weniger als 0,5 Proc. der Verbrennungswärme von einer Argandflamme in Licht verwandelt wird. Dagegen ergab sich, dass eine Glühbirne 75 Proc. ihrer elektrischen Energie als Strahlung überhaupt, und 5,5 Proc. als Licht ausstrahlt. Wenn es also möglich sein sollte, den zehnten Theil des absoluten Wärmeeffects des Leuchtgases mittels Gasmotors und Dynamomaschine in Glühlampenenergie zu verwandeln, so würde die indirecte Verwendung des Leuchtgases mehr Licht liefern als die directe Verbrennung im Auerbrenner (vgl. J. 1883, 1243; 1889, 227; 1890, 197).

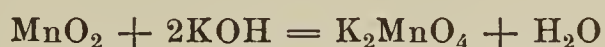
Die Sonnenstrahlen, welche durch eine Oeffnung von 0,9 mm Durchmesser hindurchgehen, entsprechen nach W. Thomson 126 Kerzen, entsprechend fast 20 000 auf 1 qm. Mondlicht gleicht der Beleuchtung von einer Normalkerze in 2,3 m Entfernung.

Zirkonerde, Kaolin, Kieselsäure o. dgl. zum Glühen gebracht. Diese Glüh-
werden jetzt wohl allgemein durch Glühstrümpfe ersetzt.

tracha (J. 1894, 116) fand, dass bei der Beleuchtung mit Wassergas das
enge Eisenkohlenoxyd die Leuchtkraft der Glühkörper stark beeinträchtigt.
Abscheidung desselben durch Waschen mit Schwefelsäure gaben 200 l Wassergas
magnesiumkamm 35 bis 50 Kerzen. Während ferner bei Glühstrümpfen mit
ohlenoxyd haltendem Wassergas die Leuchtkraft in 200 Stunden von 120 auf
zen fiel, gaben sie nach der Entfernung der gasförmigen Eisenverbindung bei
Verbrauch durchschnittlich 140 Kerzen bis 437 Stunden constant. Diese
ntung ist beachtenswerth.

essié du Motay stellte Wasserstoff durch Erhitzen von Kalkhydrat mit Kohle her
$$C + 2Ca(OH_2) = 2CaCO_3 + 2H_2;$$

stoff (z. B. auf dem Westbahnhofe in Wien), indem er zunächst Braunstein mit Aetz-
er Aetznatron) gemengt bis auf etwa 450° an der Luft erhitzte, wodurch sich Kalium-
at bildet:



in über das Gemenge überhitzte Wasserdämpfe leitete, wo die umgekehrte Reaction
et:



menge von Aetzkali und Manganoxyd in einem Luftstrom geglüht, verwandelt sich
m in Kaliummanganat u. s. f.

ie damit erzeugte Knallgasflamme wurde (z. B. auf der Ausstellung in Paris 1867)
ne Cylinder von Magnesia oder Zirkon geleitet. Das Verfahren ist überall wieder auf-

isst man eine Flamme von Knallgas ($H_2 + O$) gegen einen Cylinder aus Aetzkalk
, so verbreitet der Kalk dadurch, dass er darin die höchste Weissglut mit blauweissem
nimm, ein Licht, das Kalklicht, dessen Glanz das Auge kaum zu ertragen vermag.
nutzte es, namentlich in den grösseren Städten der Union, zur Erzielung intensiver Licht-
für Leuchthürme, Signale, Bauten, bei öffentlichen Darstellungen von Nebelbildern,
roskopischen Objecten, Chromatropen, für die Benutzung der Laterna magica u. s. w.
ssionskriege der Vereinigten Staaten spielte es in der Unionsarmee bei der Belagerung
Forts eine grosse Rolle. Man nennt dieses Licht Siderallicht, Kalklicht, Hydro-
n-Licht oder Drummond's Licht. Es ist durch das elektrische Bogenlicht
gt.

in Anschluss hieran möge die Beleuchtung mit Magnesium erwähnt werden;
ist aber recht theuer, indem 100 Kerzenstunden 60 bis 80 Pfg. kosten (J. 1887, 61;
70).

Acetylenbeleuchtung¹⁾. Seit Niederschrift von S. 98 sind eine ganze
neuer Acetylenentwickler beschrieben (J. 1898, 59). Tropfapparate und
apparate sollten nur in kleinem Maassstabe angewendet werden, um Erhitzung
hüten, welche sehr heftige Explosionen bewirken kann; für grössere Anlagen
e Einwurfapparate am besten. Wichtig ist die Reinigung des Acetylens.
en aus 3 guten Handelssorten hatte nach Wolff (J. 1898, 73) folgende Zu-
setzung:

	(Amerika)	(Deutschland)	(Schweiz)
Acetylen	98,41	99,01	98,63
Sauerstoff	0,87	0,55	0,63
Stickstoff	0,42	0,20	0,34
Wasserstoff	0,09	0,07	0,16
Schwefelwasserstoff	0,08	0,07	0,10
Phosphorwasserstoff	0,05	0,03	0,03
Ammoniak	0,08	0,07	0,11

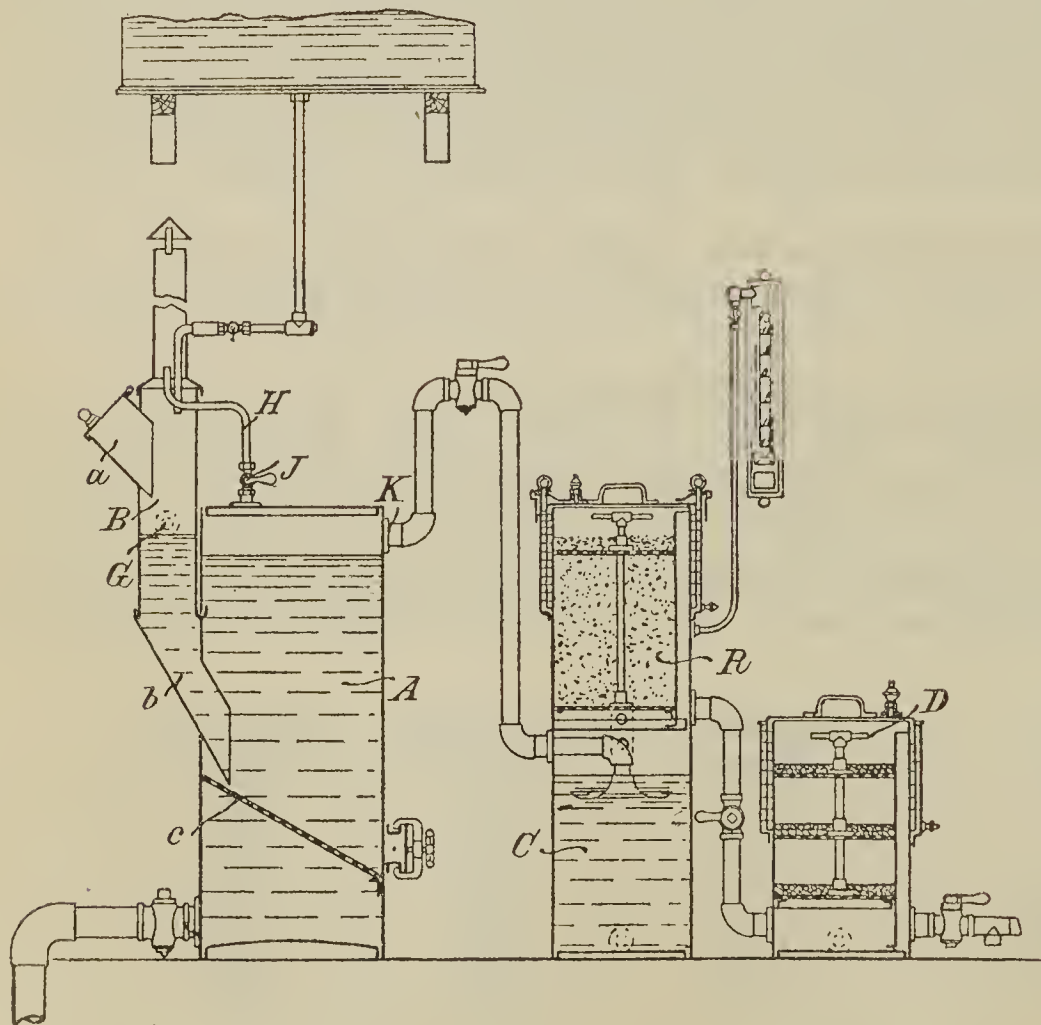
Vgl. F. Liebetanz: Handbuch der Calciumcarbid- und Acetylenbeleuchtung, 2. Aufl.
(1899). Pellissier-Ludwig: Handbuch der Acetylenbeleuchtung und Calcium-
abrikation (Berlin 1898).

her, Handbuch. 15. Aufl.

Ausser diesen Stoffen finden sich mitunter noch Siliciumwasserstoff, Arsenwasserstoff und organische Schwefelverbindungen vor. Von diesen Bestandtheilen ist die Gegenwart von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff in so kleinen Mengen unbedeutend und kann vernachlässigt werden. Dagegen können Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff schon in den obigen Mengen zu erheblichen Störungen Veranlassung geben und ist deren Beseitigung daher unumgänglich nothwendig. Ein Gehalt an Ammoniak kann zur Bildung des explosiven Acetylenkupfers führen. Am gefährlichsten ist die Anwesenheit von Phosphorwasserstoff. Erstens greift derselbe die Leitungen, Hähne, Ventile und Brenner, überhaupt alle aus Metall, besonders aus Kupfer oder Kupferlegirungen bestehenden Theile so stark an, dass schon nach kurzer Zeit eine Abnutzung derselben eintritt. Besonders die beweglichen Theile der Hähnen, Gasdruckreglern u. s. w. leiden darunter so stark, dass sie durch Verschleiss und Verschlammung vollkommen betriebsunfähig werden. Fernere Folgen der Verunreinigungen sind die Bildung von schädlichen Verbrennungsproducten, die Verminderung der Leuchtkraft; besonders erfüllt die Phosphorsäure, welche bei der Verbrennung entsteht, die Luft mit einem grauen Dunst, der die Athmung sehr belästigt. Die grösste Gefahr liegt aber in der Selbstentzündlichkeit, die der Phosphorwasserstoff und in noch höherem Maasse der Siliciumwasserstoff besitzt. Bei Gegenwart von Luft können dadurch die gefährlichsten Explosionen des Acetylens herbeigeführt werden.

Zur Reinigung empfahl Frank (J. 1898 u. 1899) saure Metallsalzlösungen, Lunge (J. 1897, 123) Chlorkalk, Wolff (J. 1898, 75) entfernt vorher das Ammoniak.

Fig. 142.



der, aus dem Einfüllrohr herauszutreten. An dem Einfüllrohr B ist der Ueberlaufhahn G und auf dem Deckel des Entwicklers das Ueberlaufrohr H mit dem Hahn angebracht, welches in den Einfüllkanal führt. Der Ausgang K führt in die

Fig. 142 zeigt einen Querschnitt einer Acetylenanlage mit Reinigungsvorrichtung nach dem System, wie es in grösseren Anlagen der Allgemeinen Carbide- und Acetylen-Gesellschaft in Lin auszuführen ist. Dieselben bestehen aus einem Entwickler, dem Reinigungsapparat und einer Gasometerglocke. Entwickler A ist nach dem System Pictet construirt. Das Carbide mit der Hand in den Trichter a eingeworfen gleitet auf der schiefen Ebene b auf den schiefen Rost c. Die Gasentwicklung, die hier stattfindet, steigt senkrecht nach oben und wird durch den Wasserabschluss ver-

apparate, während ein zweiter Ausgang direct in den Gasometer führt, beide sind Hähne verschliessbar. Soll der Entwickler gereinigt werden, so werden beide geschlossen und Hahn *I* geöffnet. Darauf wird so lange Wasser eingeleitet, bis dasselbe den Rand des Einfüllschachtes erreicht, dadurch wird alles Gas aus dem Entwickler verdrängt und durch den Schornstein abgeleitet. Wenn jetzt das Kalkwasser abgelassen wird und die Luft eindringt, so ist keine Spur Gas mehr in dem Entwickler vorhanden. — Soll der Apparat nach der Reinigung frisch gefüllt werden, so lässt man zunächst wieder so viel Wasser zugelassen, bis dasselbe am Einfülltrichter steht, so dass der Entwickler vollkommen mit Wasser gefüllt und die Luft ganz verdrängt ist. Dann wird Hahn *I* geschlossen und der Hahn der directen Verbindung mit dem Gasometer geöffnet. Das Gas aus dem Gasometer tritt in den Entwickler und drückt so viel Wasser aus dem Ueberlaufrohr heraus, bis der Gasdruck dem Druck der Wassersäule gleich kommt. Es ist dadurch der Raum über dem Wasserniveau mit Gas gefüllt. — Wird jetzt Carbid eingeworfen, so wird zunächst noch etwas Wasser durch das Ueberlaufrohr abfließen, bis der Wasserstand betriebsfähig normal ist, dann wird der Ueberlaufhahn geschlossen. Es entwickelt sich so von Anfang an luftfreies Acetylen, und es kann in dem Entwickler stets nur entweder Luft oder Acetylen, niemals aber ein explosives Gemisch enthalten sein. — Aus dem Entwickler tritt das Acetylen in den Wäscher *C* geleitet, in welchem es eine Lösung von Chlorkalk durchstreicht, die es von dem Ammoniak und zum Theil vom Schwefelwasserstoff befreit. Die Reinigung von Phosphorwasserstoff, welcher dadurch nur wenig entfernt wird, geschieht in dem Reiniger *R*. In demselben ist Chlorkalk allein oder in Mischung mit anderen Stoffen so angeordnet, dass eine möglichst innige Berührung des Gases mit dem Reinigungsmittel stattfindet. Für kleine Anlagen genügt ein Reiniger, während für grössere Einrichtungen mehrere hintereinander anzubringen sind. Das Gas wird darauf in dem Trockner *D* getrocknet und von mitgerissenen Dämpfen befreit und durch Gasometer, Stationsgasmesser und Stationsdruckregulirung geleitet¹⁾. (Vgl. J. 1898, 82.)

Bei Verwendung des Acetylens zur Beleuchtung²⁾ ist zu beachten, dass in der Hitze der Verbrennung eine Polymerisation des Acetylens in der Flamme sowohl, als auch innerhalb des Brenners eintritt, sobald die Temperatur desselben hoch genug ist. Die flüssigen und festen Polymerisationsproducte setzen sich von aussen an der Brenneröffnung sowohl als in derselben fest und verstopfen dieselben um so mehr, je enger die Oeffnungen sind. Aus diesem Grunde sind die Schnittbrenner für Acetylen nicht zu gebrauchen, da die engen Schnitte zu leicht verstopft werden. — Viel besser haben sich Zweilochbrenner bewährt. Besonders die Braybrenner, welche für Acetylen mit besonders feinen Bohrungen angefertigt wurden, werden auch noch gebraucht. Das Princip der Zweilochbrenner besteht darin, dass zwei aus einander gegen einander geneigten Bohrungen kommende runde oder ovale Gasströme aneinander stossen und sich durch den Anprall zu einer flachen Gasschicht von zierlicher Fächerform ausbreiten. Bei den Braybrennern sind die Bohrungen in einem Brennerkopf aus einer porzellanartigen Masse angebracht, welcher in einer Messinghülse gefasst ist. Diese Brenner geben eine schöne Flamme und haben eine sehr photometrische Nutzwirkung, sie verstopfen sich aber auch schon nach so kurzer Zeit, dass ein häufiges Reinigen und Putzen nothwendig ist, um sie verwenden zu können. So lange das Acetylen aus engen Oeffnungen gebrannt wird, ist eben ein Verstopfen derselben unvermeidlich. Reines Acetylen kann aber aus weiten Oeffnungen

¹⁾ Sicherheitsvorschriften für Acetylenfabriken: J. 1898, 85.

²⁾ In Deutschland werden z. Z. jährlich etwa 6000 t Carbid verbraucht.

nicht gebrannt werden; man war deshalb genöthigt, dasselbe mit anderen Gasen vermischen, um ein befriedigendes Resultat zu erhalten. Am besten bewährte sich eine Mischung mit Luft, welche nach Art des Bunsenbrenners im Brenner selbst erfolgt. — Folgende Brenner der Allgemeinen Carbid- und Acetylen-Gesellschaft haben sich als gut erwiesen. Der erste Brenner (Fig. 143) vereinigt das Princip der Einlochbrenner mit der Luftzuführung. Er besteht aus 2 Metallröhren, welche in einem Winkel von 90° gegen einander geneigt sind. Dieselben tragen zwei Specksteinköpfchen, die den eigentlichen Brennerkopf bilden. Im unteren Theile derselben befindet sich eine feine Oeffnung, durch welche das Gas einströmt, und welche von 4 Luftlöchern umgeben ist. Das Acetylen tritt durch dieselbe ein, reisst durch die Luftlöcher die nöthige Luft mit sich und tritt dann aus der oberen weiten Oeffnung aus. Die beiden Gasströme treffen dann aufeinander, nachdem sie einen gewissen Weg in der Luft zurückgelegt haben, und bilden eine Schmetterlingsflamme, welche nicht auf dem Brenner, sondern über demselben in der Luft gebildet wird. Dadurch wird bewirkt, dass die Brenneröffnung verhältnissmässig kühl bleibt. Da dieselbe ausserdem leicht zugänglich ist, so kann dieselbe sich schwer verstopfen und kann leicht gereinigt werden. Der andere Brenner, ein Schnittbrenner (Fig. 144), besteht aus einem Metalltheil, der

Fig. 143.

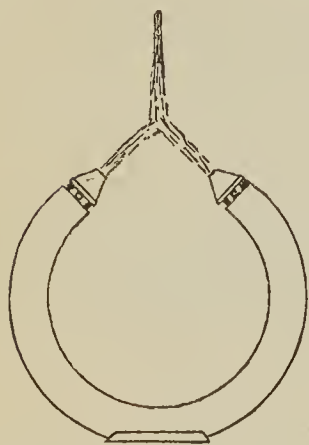


Fig. 144.

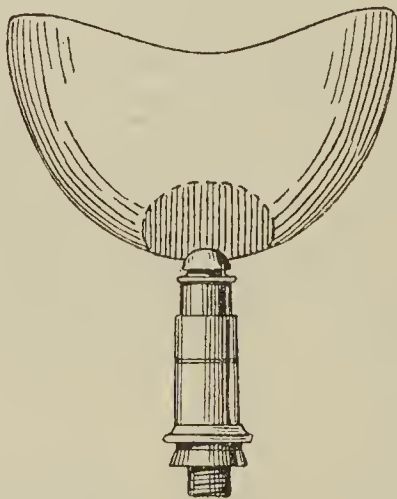
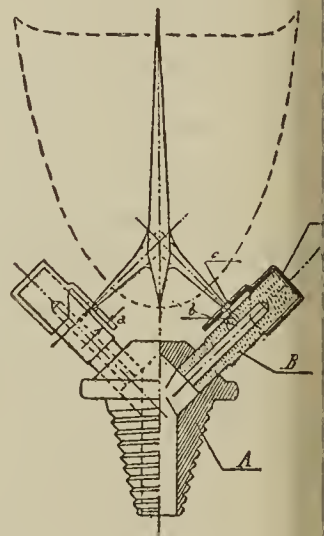


Fig. 145.



an seinem unteren Ende die Gasdüse, welche von den Luftlöchern umgeben ist, enthält, während auf dem oberen Ende ein gewöhnlicher Hohlkopfschnittbrenner befestigt ist.

Der Brenner von Billwiller (D. R. P. Nr. 95192) besteht aus einem hohlen, das Brennergewinde tragenden Messingkörper *A* (Fig. 145), welcher in seinem Innern zwei sich gegenüberstehende und unter einem Winkel von 90° gegeneinander geneigte Röhren besitzt; in letzteren sind zwei Einsätze *B* aus Speckstein befestigt. Diese Einsätze sind ebenfalls durchbohrt und tragen die feinen Ausströmungsöffnungen *b*, die auf der Brennerachse sich treffen. Ein eigenartig geformtes Stück aus Nickelblech ist so auf den Specksteineinsatz aufgestülpt, dass ein Lappen desselben die Gasausströmungsöffnung in einem kleinen Abstand *a* überdeckt und auf drei Seiten der Luft freien Zutritt zu diesen Oeffnungen gestattet. Die Vorlage selbst besitzt eine etwas grössere Oeffnung *c* gegenüber der Gasausströmung. Das reine Acetylen tritt bei *b* mit einer bestimmten Geschwindigkeit aus und strömt geschlossen durch die Oeffnung *c* der Vorlage gegen die Brennerachse. Beim Durchströmen des Zwischenraumes *a* reisst das Gas Luft mit sich, welche sich mit demselben innig vermischt, so dass eine genügende Menge Sauerstoff hinzuführt, so dass das Gasluftgemisch vollkommen verbrennen kann. Der Vorgang spielt sich genau gleich ab, wie bei dem bekannten Bunsenbrenner. Die beiden Einlochflammen treffen sich nun in der Brennerachse und bilden eine zur Papierebene senkrecht stehende Flamme von der in der Figur

alten Form. Der Brenner gab bei 50 mm Wassersäulen-Druck mit 22 l Acetylen
erzen. — Nach P. Wolff (J. 1898, 88) erforderten Einloch- bis Fünfloch-
er für 100 Kerzenstunden 86 bis 216 l Acetylen, Bray-Schmetterlingsbrenner
64 l, Schnittbrenner 51 bis 87 l, nach Weber (J. 1898, 90) 70 bis 120 l
en, nach Bullier (J. 1898, 91) verschiedene Brenner 60 bis 200 l.
Für Eisenbahnbeleuchtung bewährt sich ein Gemisch von 3 Th. Oelgas und 1 Th.
en (J. 1897, 108; 1898, 92).

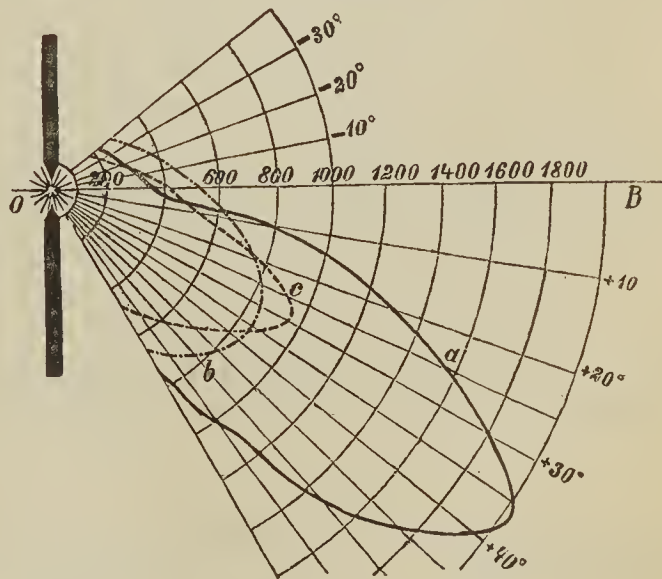
Elektrische Beleuchtung.

Bei der Bogenlampe werden zwei Kohlenstifte, zwischen denen der Strom als
bogen übergeht, selbstthätig nachgeschoben, so dass der Abstand der Kohlen-
stifte gleich bleibt. Bei Gleichstromlichtern nimmt der positive Kohlenstab,
der stets als der obere genommen wird, die Form einer abgestumpften Spitze an,
mit einer geringen Aushöhlung an Stelle der Spitze, während der untere negative
Kohlenstab richtig spitz oder wenigstens mit einer stark convexen Kuppe abbrennt.
Der unteren Spitze leuchtet nur eine kleine Stelle, während weitaus das meiste
von der Innenseite der nach unten gekehrten Aushöhlung der oberen Kohle aus-
strahlt und darum ausschliesslich nach abwärts fällt. Das anschaulichste Bild
dieser Erscheinung erhält man durch Einschliessung des Lichtes in eine Kugel aus
Glas. Der obere Theil der Kugel ist dann verhältnissmässig dunkel, der untere
hell, mit Ausnahme des ganz unteren Theiles, wo sich wieder der Schatten des
Kohlenstabes bemerkbar macht. Die Grenzen zwischen den Helligkeitszonen
sind aber fast nie wagerecht, sondern mehr oder weniger schief und zwar besonders
wenn die Kohlenstäbe nicht ganz gerade sind und darum nicht ganz genau über
einander stehen. (Vgl. J. 1889, 96.)

In Fig. 146 sind durch die ausgezogene Curve α die Lichtstärken graphisch aufgetragen
an dem Lichte mit 9,4 Ampère Stromstärke, 45 Volt Spannungsdifferenz an den Kohlenstäben
bei 11 mm Dicke der oberen und 9 mm der
unteren Kohle. Die Linie OB bezeichnet die Hori-
zontale, O die Lichtquelle. Die Lichtstärken sind
aus auf Linien, welche mit OB die gleiche
Winkel haben, in welcher sie zur Horizontale ge-
richtet sind, aufgetragen. Die eingetragenen
Werte sind Mittelwerthe aus vielfachen Messungen,
man überhaupte bei elektrischen Lichtmessungen
die mit einmaligen Beobachtungen begnügen
man sogar eine reiche Erfahrung machen muss,
nicht mitunter recht groben Täuschungen aus-
gesetzt zu sein. Man erkennt sofort aus dem Ver-
laufe dieser Curve, dass bei ihr das Maximum der
Lichtwirkung unter einem Winkel von etwa 37°
zur Horizontale auftritt. Dasselbe ist über-
aus grösser als die Ausstrahlung in der Hori-
zontale.

Wenn aber schon die Angabe der Lichtstärke
an den Kohlenstäben schwierig ist, so
ist bei thatsächlichem Gebrauche der Lichter die Frage noch mehr verwickelt durch die Ein-
wirkung derselben in durchscheinende Glasgloben oder Laternen. Diese werden aber
nicht angewendet, weniger um das Blenden des Lichtes zu vermeiden, wie gewöhnlich
angenommen wird, sondern hauptsächlich weil ohne dieselben alle unteren Theile der Lampe,
Laternen- und Lampen-
speiche, ja sogar Ungleichmässigkeiten im durchsichtigen Glase, von dessen Ver-
änderung zum Schutze der Lichter man doch nicht absehen dürfte, sehr hässliche scharfe Schlag-
strahlen werfen. Bei Lichtern von gleichmässiger Ausstrahlung wird durch durchscheinende
Glasgloben oder Laternen das Licht gleichmässig um gewisse Procentsätze geschwächt, je nach der

Fig. 146.



verwendeten Glassorte. Diese betragen bei mattirtem und bei Alabasterglas etwa Opalglas über 20 und bei Milchglas über 30 Proc., bei schlechten Sorten, welche eben nicht verwenden darf, bis 60 Proc. und mehr. Es wird durch eine Kugel aus trübem jeder direct von dem Lichtbogen nach einem fernen Punkte fallende Strahl viel mehr geschwächt als wie seiner thatsächlichen Beleuchtung entspricht, weil eben jeder Punkt der Umgebung von den übrigen Theilen der Glocke erhellt wird, welche so zu sagen an ihrer ganzen Oberfläche selbstleuchtend wird. Daraus folgt, dass bei ungleicher Ausstrahlung in der Richtung der stärksten Strahlen eine weit grössere Schwächung der Beleuchtung durch trübe Glocken eintritt, als in der Richtung der schwachen Strahlen, ja dass in letzterer sogar eine Verstärkung des Lichtes eintreten kann, weil die vorher dunkleren Stellen der Umgebung nunmehr durch die hell beschienenen Stellen der Glaskugel mitbeleuchtet werden.

1 Kilowatt ¹⁾ gibt etwa 1000 Kerzen Bogenlicht.

Bei den Glühlampen wird im luftleeren Raum ein Kohlenfaden durch Electricität zum Glühen gebracht. Die Temperatur des Glühfadens beträgt im Mittel etwa 2800 Grad Celsius. Eine 16 Kerzenlampe (= 14 Kerzen) erfordert etwa 50 Watt, 1 Kilowatt somit etwa 280 Kerzen.

Bei der Glühlampe von Nernst wird statt des Kohlefadens ein Röhrchen aus Magnesia u. dgl. Oxyden durch Electricität zum Glühen gebracht (J. 1898, 102).

Er selbst sagte darüber in einem Vortrage am 9. Mai 1899, dass er durch rein theoretische Erwägungen zu dem Schlusse geführt wurde, dass mit Kohle oder anderen metallischen Substanzen als Glühkörper elektrische Glühlampen von guter Nutzwirkung nicht herzustellen sind, aber mit Leitern zweiter Klasse (elektrolytischen Leitern) principiell möglich sein müssen. Es ist ja bekannt, dass jede Lichtquelle neben Lichtstrahlen auch Wärmestrahlen aussendet, welche letzteren jedoch zum eigentlichen Zweck der Lampe nicht nur nichts beitragen, sondern obendrein nutzlos Energie verzehren (beim gewöhnlichen Glühlichte etwa 97 Proc., beim Nernstlichte etwa 90 Proc. der hineingesandten Energie); je höher man die Temperatur der Glühenden Stoffe steigern kann, um so günstiger wird das Verhältniss von Licht zur Wärme, und der bessere Lichteffect einer Bogenlampe beruht lediglich darauf, dass man ihre Glühstoffe durch den Lichtbogen auf weit höhere Temperaturen bringt, als es der Faden einer gewöhnlichen Lampe auf die Dauer verträgt. Da man nun aber aus praktischen Rücksichten die Temperatur der bisherigen elektrischen Lampen kaum wird erheblich steigern können, so ist auch eine erhebliche Vermehrung des Lichteffects wenig Aussicht vorhanden.

Sehr viel weiter würde man natürlich kommen, wenn man als Glühkörper Substanzen verwenden könnte, die wenig Wärmestrahlen emittiren, bei denen also die hineingesteckte elektrische Energie möglichst vollständig als Licht erscheint. Dass unter den metallisch leitenden Substanzen, gleichgültig ob es sich um reine Metalle oder um Gemische von metallisch leitenden Substanzen mit seltenen Erden o. dgl. handelt, welche Substanzen nicht zu finden werden, scheint aus folgender Ueberlegung hervorzugehen. Alle undurchsichtigen Stoffe senden nach einem von Kirchhoff entdeckten und völlig sicheren Naturgesetze viel mehr Wärmestrahlen als Lichtstrahlen aussenden, indem sie das sog. normale Spectrum eines schwarzen Körpers liefern; nach der elektromagnetischen Lichttheorie müssen andererseits die metallisch leitenden Stoffe undurchsichtig sein. Daraus folgt also, dass sehr ökonomische Lampen nicht herzustellen sind, wenn man mit den Temperaturen der Bogenlampen oder womöglich noch höheren operiren will.

Eine gewisse Analogie bietet die Erzeugung des Lichts in den Gasflammen; so wie die Kohlentheilchen, wie früher, ausschliesslich die Träger der Lichtemission waren, hatten sie stets durch strahlende Wärme empfindliche Verluste, und ihr Ersatz durch Substanzen, die

1) 1 Kilowatt = 1000 Watt oder VA. 736 VA. = 1 Pf. = 75 mk; 1 w = 425 Kilogr.; somit:

w	mk	Pf.	VA.
1	425	5,73	4164
0,00235	1	0,01333	9,81
0,1765	75	1	736
0,00024	0,102	0,00136	1

$$1 \text{ Stunden Pf.} = \frac{75 \cdot 60 \cdot 60}{425} = 635 \text{ w.}$$

$$1 \text{ „ A.} = 0,0375 \text{ g H.}$$

es Spectrum liefern, insbesondere durch den Auer'schen Strumpf, war daher ein grosser Schritt. Man braucht dem Auer'schen Strumpf zwar weniger Energie hinzuführen, als Kohlentheilchen, um eine gewisse Lichtmenge zu erhalten, bei gegebener Temperatur aber umgekehrt Kohlentheilchen mehr Licht aus, als das Auer'sche Gewebe, weil ja das Licht von der Emission, und zwar sowohl für Licht als für Wärme, der Kirchhoff'sche schwarze Körper liefert. Nur weil das Verhältniss von Licht zur Wärme beim Auer'schen Strumpf so ungünstiger ist, als beim glühenden Kohlenstoff, vermag der erstere viel leichter die hohe Temperatur der Flamme anzunehmen und deshalb ist der Auerbrenner der gewöhnlichen Gaslampe so überlegen.

Chemische Verbindungen von Oxyden, welche kalt isoliren, werden beim Erwärmen gute Leiter. Erwärmt man einen solchen Körper, so wird er ein wenig leitend, ein schwacher Strom durchfliesst ihn, ihn nunmehr auf immer höhere Temperatur, der Glühkörper wird zu einem ausgezeichneten Leiter und bleibt es, so lange der Strom geschlossen ist. Zur Anregung des Glühkörpers ist eine Vorwärmung erforderlich, und man erhält so durch Combination eines elektrolytischen Glühkörpers mit einer äusseren Wärmequelle eine gebrauchsfertige Lampe. Die völlige Durchdringlichkeit der Oxyde macht das schützende Vacuum der gewöhnlichen Glühlampe unnöthig.

Im einfachsten macht sich die Vorwärmung des Glühkörpers mit einem Streichholze. Man erhält so eine zwar billige, aber nicht sehr bequeme Lampe. Ein zweiter Weg besteht in der Combination des Glühkörpers mit einem elektrischen Heizkörper, der auf geeignete Weise mit dem Strom, welcher den Glühkörper durchfliesst, ausgeschaltet wird.

Der Energieverbrauch für die Nernstlampe ist zur Zeit auf $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Watt für die Kerze gesetzt worden. Die Nernstlampe soll zunächst für 25 Kerzen, 50 Kerzen und 100 Kerzen Spannungen von 110 und 220 Volt hergestellt werden. Es sind aber auch Versuche im Gange, um Lampen von solcher Grösse herzustellen, dass sie nicht nur die Wechselstrom-Bogenlampen, sondern auch die kleineren Typen der Gleichstrom-Bogenlampen, Jandus-Lampen mit Erfolg ersetzen können. — Im Handel sind diese Lampen noch nicht zu haben.

Vergleichung der Beleuchtungsarten.

I. Cohn suchte die Grenze festzustellen, bei welcher Lichtmenge man noch ohne Anstrengung lesen und schreiben kann, indem er die Zeit bestimmte, welche bei verschiedenen Beleuchtungsgraden nöthig war, um 36 hakenförmige Figuren in 6 m Entfernung vorzulesen. Die Resultate sind angegeben worden, ob die 36 Haken nach oben, unten, rechts oder links offen waren. Es ist nun, dass gelesen wurden bei

1 Meterkerzen	0 bis 12 Haken	in 40 bis 60 Sec.	mit sehr viel Fehlern,
5	"	36 " 48 " 73 "	mit vielen Fehlern,
10	"	36 " 30 " 60 "	mit einzelnen Fehlern,
20	"	36 " 22 " 26 "	richtig,
50	"	36 " 17 " 25 "	richtig wie bei gutem Tageslicht.

Ferner stellte er fest, dass in einer Minute von Zeitungsschrift 12 Zeilen bei 10 Meterkerzen, dagegen 16 Zeilen bei 50 Meterkerzen (wie bei Tageslicht) von gesunden Augen gelesen werden können. 50 Meterkerzen sind also eine gute, 10 Meterkerzen die geringste Beleuchtung, welche für einen Arbeitsplatz haben darf¹⁾.

Bei der Vergleichung verschiedener Beleuchtungsarten bez. Kosten, Luftverunreinigung und Wärmeentwicklung (vgl. J. 1883, 1228) genügt es, die von der Flamme selbst gelieferte Lichtmenge für 100 Kerzenstunden zu berücksichtigen, vielmehr ist jedesmal der Zweck der Beleuchtung zu berücksichtigen. Handelt es sich um die Beleuchtung kleiner Flächen, z. B. eines Schreibtisches, so ist zu berücksichtigen, dass, wie oben bemerkt, zur guten Beleuchtung eines Arbeitsplatzes 10 Meterkerzen, zur ausreichenden aber mindestens 5 Meterkerzen gehören. Eine Erdöllampe mit 5 Kerzen gibt daher in 0,7 m Entfernung $25 : (0,7 \times 0,7) = 50$ Meterkerzen, d. h. eine gute Beleuchtung, in 1 m Entfernung natürlich 25 Meterkerzen, in 1,6 m noch 10 Meterkerzen, reicht daher zur Beleuchtung eines Schreibtisches vollkommen aus. Kleinere Lampen

¹⁾ D. h. die von den Lichtquellen auf jenen Tischplatz geworfene Lichtmenge soll so viel sein, wie 10 Normalkerzen bei senkrechter Gegenüberstellung aus 1 m Entfernung hergeben. Flächenhelligkeit vgl. J. 1888, 28.

müssen, um die gewünschte Lichtmenge zu erzielen, zu nahe gestellt werden und wirken durch Wärmestrahlung unangenehm.

Für die Beleuchtung grösserer Räume wurden vielfach die Gasflammen mit Vorwärmung (S. 141), besonders die umgekehrten (S. 142), verwendet. Dass dieselben bei gleichem Verbrauch die 3- bis 5fache Lichtmenge geben, als gewöhnliche Brenner, somit für 100 Stunden entsprechend weniger Wärme, Kohlensäure u. s. w., ja die völlige Abführung der brennungsproducte gestatten, ist ja zweifellos. Leider steht aber diese Sammelbeleuchtung insofern wesentlich hinter der Sammelheizung zurück, als die Wärmevertheilung leicht, der Lichtvertheilung aber oft unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellen. Die verschiedenen Lampen das Licht in verschiedenen Richtungen nicht gleichmässig strahlen, besonders aber, weil die Lichtstärke mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt. Siemens'sche invertirte gibt unter 45° 195, lothrecht 222 Kerzen. Wird dieser an der Wand angebracht, so gibt er in lothrechter Richtung in 1 m Entfernung also 222 Meterkerzen, nur 55, in 3 m 25 und in 4 m nur 14 Kerzen; 4 m vom Fusspunkt treffen wir nur 6 Kerzen, so dass nur ein Kreis von etwa 2 m Halbmesser die erforderlichen 10 Meterkerzen erhielte:

	*	
195		195
	222	
	55	
	25	
6	14	6

Ein 4 m langer Tisch wird somit durch 2 Lampen von je 25 Kerzen besser beleuchtet durch die 222 Kerzen in 4 m Höhe. Zu berücksichtigen ist ferner, dass alle umgekehrten Flammen die Zimmerdecken völlig dunkel lassen, was besonders in Festräumen ungemeinlich ist. 25 Paraffinkerzen geben u. U. eine viel festlichere Beleuchtung als 250 Kerzen invertirten Brenners. Von Einfluss ist auch die Farbe der Zimmerausstattung¹⁾, alles Umstände, welche bei Benutzung der Zusammenstellung (s. Tabelle S. 159) über die Kosten von 100 Kerzenstunden, Luftverunreinigung u. dgl. zu beachten sind.

Zu den Angaben über Erdöllampen ist zu bemerken, dass die gewöhnlichen Lampen meist mehr Oel gebrauchen als 300 g, weil man versäumt, die Flamme richtig einzustellen. Schraubt man einen 25-Kerzenbrenner zurück, so dass die Flamme z. B. nur 20 Kerzen gibt, nimmt der Oelverbrauch nur wenig ab, steigt somit für die gleiche Lichtmenge, z. B. von 200 auf 340 g. Gleichzeitig steigert sich ganz bedeutend die Neigung zur unvollständigen Verbrennung, weil bei Verkleinerung der Flamme die Temperatur abnimmt. Bestimmt man die Flamme einer oben aus dem Cylinder unmittelbar in den S. 55 besprochenen Apparat gesaugten Probe Kohlensäure und Sauerstoff, so wird man fast immer einen bedeutenden Luftüberschuss finden. Vermindert man diesen, so steigert sich die Temperatur und damit auch die Leuchtkraft der Flamme, so dass es nicht schwierig ist, den Oelverbrauch auf 280 g zu ermässigen (J. 1883, 1229). Bei Lichtmessungen sollte man diese einfache Gasanalyse nicht vernachlässigen. Für den täglichen Gebrauch wird man der Sicherheit wegen immer einen Luftüberschuss vorziehen. Jedenfalls gibt eine richtig construirte und behandelte Erdöl- bez. Sol lampen keine oder höchstens unmerkliche Spuren unvollständig verbrannter Producte. Auch bei anderen mit Cylindern versehenen Brennern ist eine Verunreinigung der Luft durch Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe nicht zu befürchten (J. 1894, 114). Bei allen freibrennenden Flammen ist dagegen, da völlig ruhige Luft selten zu erhalten sein wird, eine Luftverunreinigung durch Kohlenoxyd u. dgl. allerdings leicht vorhanden. Für Leuchtgas kommt dazu, dass bei schlechter Anlage oder nachlässiger Behandlung dieses direct aus der Leitung in die Zimmerleitung treten kann. Leuchtgas (aber auch Erdöl) enthält ferner stets Schwefel, gibt also beim Verbrennen Schweflige Säure und Schwefelsäure, welche auf Zimmerpflanzen, vielleicht auch auf die Bewohner nach A. Girard sogar auf Fenstervorhänge u. dgl. durch Bildung von Hydrocellulose theilhaftig einwirken, und Witz zeigte, dass diese Verbrennungsproducte namentlich alle mit Ammoniak

1) Es beträgt die Menge des reflectirten Lichtes in Procenten: schwarzer Sammt 10, schwarzer Drap 1,2, schwarzes Papier 4,5, dunkelblau 6,5, dunkelgrün 10,1, hellroth 15, dunkelgelb 20,0, blau 30,0, hellgelb 40,0, hellgrün 46,5, hellorange 54,8, weiss 70,0, Spiegel 100.

gefärbte Stoffe missfarbig machen. C. Wurster schildert in lebhaften Farben die , welche Büchersammlungen und auch den Menschen durch die Verbrennungs- des Leuchtgases drohen; er hält aber nicht nur die Schweflignsäure, sondern auch die Verbrennung entstehende Salpetrigsäure für bedenklich (J. 1888, 108).
Vergleichung der verschiedenen Beleuchtungsarten ist ferner zu berücksichtigen, dass Kerzen und Erdöllampen aus einem Zimmer in das andere gehen kann, mit Gaslampen) und elektrischen Lampen aber an eine Centralquelle angeschlossen ist.
erhält so für die gebräuchlichsten Beleuchtungsarten im Durchschnitt folgende Ver- hlen für Kosten, Luftverunreinigung u. dgl. (J. 1891, 64; 1896, 68):

	Lampen- stunde		Berechnet auf 100 Kerzenstunden							Strahlende Wärme für 8 Kerzen in 1 Minute auf 1 qd in 37,5 cm Abstand
	Lichtstärke	Kosten	Verbrauch	Kosten	CO ₂ - Entwickelung	H ₂ O- Entwickelung	Wärme-Ent- wickelung ¹⁾	Strahlende Wärme	Leuchtende Strahlung in Proc. der Ges.-Energie	
					k	k	w	w		cal.
Stearin . .	1	1,3	920 g	130	1,18	1,04	8100	—	—	8,7
Paraffin . .	1	1,2	770 g	120	1,22	0,99	7980	1080	0,45	8,2
Flachbrenner	4	0,6	600 g	13,2	0,95	0,80	6240	—	—	10,8
Rundbrenner	25	1,9	330 g	7,3	0,53	0,44	3432	1080	—	10,6
Glühlicht .	36	3,3	270 cc (220 g)	(8,6) 9,1	0,38	0,25	1247	—	—	(1,2)
Schnitt- brenner	12	2,9	1,6 cbm	25,6	0,91	1,71	8480	820	0,35	6,2
Argand- brenner	25	4,8	1,2	19,2	0,68	1,28	6360	700	—	6,1
Glühlicht	46	2,2	0,25	(4) 4,5	0,12	0,12	1060	140	0,75	1,0
Reines Glühlicht	15	4,1	—	27,3	0	0	400	250	7,14	2,2

Die strahlende Wärme sind die Werthe von Rubner (J. 1895, 76) eingesetzt; dabei Kerzen in 37,5 cm Abstand als gute Beleuchtung angenommen, welche 50 Meterkerzen brechen; die 1,2 cal. sind für Spiritusglühlicht entsprechend der Gesamtwärme nach Glühlicht geschätzt. Entsprechende Versuche von Reichenbach (J. 1898, 99) er- ähnliche Werthe. Jedenfalls geben Erdöllampen für den Schreibtisch recht lästige le Wärme.

Der bei der Verbrennung entwickelte Wasserdampf entweicht oft als solcher, besonders nern ohne künstlichen Luftwechsel, es wird aber auch ein grösserer oder geringerer Theil in Wänden oder Fensterscheiben verflüssigt. Es ist daher wohl richtiger, den Brennwerth, is, berechnet auf Wasserdampf von 20° in Rechnung zu setzen (vgl. J. 1887, 158).

II. Abschnitt.

Metallgewinnung.

Allgemeines.

Von der Metallgewinnung bez. Metallurgie können hier nur die chem. Vorgänge bei der Herstellung und Verarbeitung der technisch wichtigen besprochen werden, während die mechanischen Einrichtungen (Aufbereiten, Walzen u. dgl.) der mechanischen Technologie zufallen.

Die meisten dieser Metalle werden in sogen. Hüttenwerken hergestellt. Gewinnung und Verarbeitung ist Gegenstand der Hüttenkunde, während Herstellung einiger Metalle (Aluminium, Magnesium, Natrium) bisher der chem. Fabrikindustrie zuwies. Bei der Gewinnung von Natrium und Kalium aber dieselben chemischen Vorgänge statt als bei der Destillation von Zink, dest. bei der elektrolytischen Herstellung von Kupfer, Zink, Magnesium und Natrium, dass für die chemische Technologie eine derartige Trennung und erscheint.

Vorkommen der Metalle. Nur wenige Metalle finden sich gediegen, die meisten kommen in chemischen Verbindungen im Mineralreiche, in den Erzen und zwar als

- 1) Elemente; z. B. Gold, Platin, Wismuth, Kupfer.
- 2) Chloride und Fluoride: Verbindungen der einwerthigen Elemente Chlor und Fluor mit Metallen (beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickeln sie HCl oder HF); z. B. Natrium, Carnallit, Kryolith.
- 3) Oxyde: Sauerstoffverbindungen der Metalle mit oder ohne Wasserstoff. Z. B. Kupfererz, Eisenglanz, Brauneisenstein.
- 4) Sulfide und entsprechende Verbindungen: Schwefel- und Arsenverbindungen der Metalle. (Sie entwickeln auf Kohle SO_2 oder Arsengeruch, geben mit Soda meistens lösliche Verbindungen). Z. B. Schwefelkies, Bleiglanz, Zinkblende, Rothgiltigerz.
- 5) Sulfate: Verbindungen der allgemeinen Formel RSO_4 ; mit Soda geschmolzen, geben sie auf Kohle Hepar, im Röhrchen mit Soda erhitzt gibt die wässrige Lösung mit Salzsäure unlösliches BaSO_4 ; z. B. Gyps, Schwerspath.
- 6) Borate. (Mit H_2SO_4 am Platindraht färben sie den Rand der Flamme schön grün). Boracit.
- 7) Nitrate: Verbindungen der allgemeinen Formel RNO_3 (sie sind löslich in Wasser, puffen auf Kohle); z. B. Natronsalpeter.

Dem Gewichte nach macht die feste Erdkruste 92,89, das Meer 7,08, die Atmosphäre 0,03 Proc. der gesamten Erde aus. Darnach ergibt sich nach C. (Chem. N. 61, 31) folgende proc. Zusammensetzung:

	Feste Kruste 93 Proc.	Ocean 7 Proc.	Mittel mit Einschluss der Luft
Sauerstoff	47,29	85,79	49,98
Silicium	27,21	—	25,30
Aluminium	7,81	—	7,26
Eisen	5,46	—	5,08
Calcium	3,77	0,05	3,51
Magnesium	2,68	0,14	2,50
Natrium	2,36	1,14	2,28
Kalium	2,40	0,04	2,23
Wasserstoff	0,21	10,67	0,94
Titan	0,33	—	0,30
Kohlenstoff	0,22	0,002	0,21
Chlor	0,01	2,07	0,15
Brom	—	0,008	
Phosphor	0,10	—	0,09
Mangan	0,08	—	0,07
Schwefel	0,03	0,09	0,04
Baryum	0,03	—	0,03
Stickstoff	—	—	0,02
Chrom	0,01	—	0,01
	100,00	100,00	100,00

nach sind von den eigentlichen Metallen nur Aluminium und Eisen in grösseren Mengen vorhanden.

Die Gewinnung der Metalle geschieht

1. chemisch auf trockenem Wege,
2. desgl. auf nassem Wege.
3. mittels Elektrizität.

zur Abscheidung der Metalle aus ihren Verbindungen erforderliche chemische Reagentien und die zum Schmelzen erforderliche Wärme wird als Wärme von den Brennstoffen (S. 1 bis 40) oder als Elektrizität geliefert.

Die Gewinnungsart der einzelnen Metalle auf trockenem Wege ist wesentlich abhängig von den Eigenschaften der Metalle, zunächst vom Schmelzpunkt und Siedepunkt. Arsen schmilzt z. B. nur unter Druck und erst bei Rothglut, sublimirt bereits bei 450°, es wird daher nur durch Destillation, nicht durch Ausschmelzen gewonnen. Cadmium destillirt früher als Zink, lässt sich daher durch gesondertes Aufschmelzen des zuerst übergegangenen Antheiles davon trennen. Kobalt, Mangan und Nickel erfordern zum Schmelzen die höchsten Hitzegrade u. s. f. Leider fehlt es noch an einem Verfahren, sehr hohe Wärmegrade sicher zu bestimmen (vgl. S. 5), so dass die von verschiedenen Seiten gefundenen Zahlen oft weit von einander abweichen. Auch die übrigen selbst kleine Mengen anderer Stoffe den Schmelzpunkt beeinflussen. Am besten zeigt das Eisen (s. Tabelle S. 156).

Die spezifische Wärme der Metalle nimmt meist mit der Temperatur zu. Es sind die Bestimmungen für hohe Temperaturen noch nicht gemacht oder noch unsicher. So fand z. B. Byström¹⁾ für Eisen bei 1400° 0,403, während Thomson (J. 1887, 33) bedeutende Schwankungen in der spezifischen Wärme des Eisens fand. Leider ist auch die latente Schmelzwärme und die Verbrennungswärme erst von wenigen Metallen genau bestimmt. Wenn wir noch weit davon entfernt sind, die verschiedenen Hüttenprocesse rechnerisch durchführen zu können, so erklärt doch diese Zusammenstellung bereits, dass z. B. die Gewinnung von Blei, Wismuth und Zinn leicht ausführbar ist, auch die Gewinnung von Zinksilber einfacher sein wird als die des Zinks.

¹⁾ Vgl. Landolt und Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen. (Berlin 1894.)

	Schmelz- punkt	Siedepunkt	Spec. Wärme (von 0 bis 100°)	Latente Schmelz- wärme w	Verbrennungswärme	
					Ver- brennungs- producte	Für 1 kg Metall w
Aluminium	600 bis 700	Ueb. Weissgl.	0,210	—	—	—
Antimon	425 „ 450	1090 bis 1450	0,050	—	—	—
Arsen	—	450	0,076	—	As ₂ O ₃	1030
Blei	326 „ 335	1450 bis 1600	0,032	5,8	PbO	243
Cadmium	310 „ 320	720 „ 772	0,055	13,7	—	—
Eisen, rein	1600 „ 1800	—	0,114	—	FeO	1353
„ weiss Roheisen	1050 „ 1100	—	—	33	—	—
„ grau „	1100 „ 1250	—	—	23	—	—
„ Stahl	1300 „ 1400	—	0,118	—	—	—
Gold	1062 „ 1067	—	0,032	—	—	—
Kalium	62	719 bis 731	—	—	K ₂ O	1745
Kobalt	1500 bis 1800	—	0,107	—	—	—
Kupfer	1050 „ 1100	—	0,093	—	} Cu ₂ O CuO	321 593
Magnesium	700 „ 800	Ueb. Weissgl.	0,245	—	MgO	6078
Mangan	1900	—	0,122	—	—	—
Natrium	96	861 bis 954	—	—	Na ₂ O	3293
Nickel	1400 bis 1600	—	0,109	—	—	—
Platin	1775 „ 1900	—	0,032	27,2	—	—
Quecksilber	38,5	357	0,034	2,8	HgO	153
Silber	959 bis 966	—	0,056	21,1	Ag ₂ O	27
Wismuth	260 „ 270	1090 bis 1450	0,030	12,6	Bi ₂ O ₃	96
Zink	412 „ 420	930 „ 954	0,094	28,1	ZnO	1300
Zinn	227 „ 230	—	0,056	13,3	SnO	574

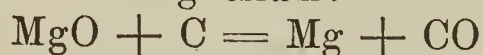
Erfolgt z. B. die Reduction durch Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd (S. 37), so ergibt sich für Blei



$$- (206 \times 243 = 50\,000) + 29\,000 = - 21\,000 \text{ w,}$$

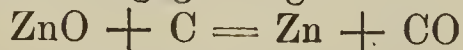
d. h. für 206 kg Blei nur einen Wärmebedarf von 21 000 w.

Dagegen für Magnesium:



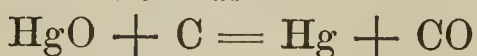
$$- 146\,000 + 29\,000 = - 117\,000 \text{ w.}$$

Thatsächlich ist die Reduction der Magnesia durch Kohle praktisch unmöglich. Zink würde sich dagegen ergeben:



$$- 85\,000 + 29\,000 = - 56\,000 \text{ w.}$$

Für Quecksilber nur



$$- 30\,500 + 29\,000 = - 1500 \text{ w.}$$

Hier braucht also sehr wenig Wärme zugeführt zu werden.

Für genaue Rechnungen müsste auch die spezifische Wärme der Erze für die Temperaturen, die spezifische und latente Wärme der Rückstände bez. der Schlacken, die latente Siedewärme des Zinks u. s. w. bekannt sein, was leider noch nicht der Fall ist. —

Vielfach ist eine Vorbereitung der Erze nothwendig, die entweder im Verwittern und Abliegen der Erze an der Luft besteht, oder in einer Erhitzung ohne Luftzutritt, dem Brennen, oder mit Luftzutritt, dem Rösten. — Durch das

und Abliegen an der Luft bezweckt man eine Absonderung des Lettens und eines von den Erznieren, wie es bei den Eisenerzen und bei dem Galmei vorkommt und auch zuweilen eine Oxydation der Eisenerze und des beigemengten Schwefeleisenvitriol, der dann durch den Regen fortgewaschen wird. — Das Brennen, oder Mürbereuen soll gewisse Erze, wie Eisensteine, Galmei, Kupferschiefer auflockern, flüchtige Stoffe, wie Wasser, Kohlensäure, bituminöse Stoffe auszuweisen. — Durch das Rösten bezweckt man entweder nur eine Oxydation, z. B. des Eisensteins in Oxyd, oder gleichzeitig eine Verflüchtigung gewisser Stoffe. Blende beim Rösten Zinkoxyd und Schweflige Säure (s. Zink), Arsenide lassen Arsenigwasserstoff ausweichen, Zinnober zerfällt in Quecksilber und Schweflige Säure. Beim Rösten des Salzes entweichen Chloride (s. Silber).

Mischt man ärmere und reichere Erze derselben Art, um die Erzmasse auf einen gewissen mittleren Gehalt zu bringen. Diese Mengungsarbeit, das Gattiren (Mischen, Möllern), hat auch den Zweck, die verschiedenen Gangarten, welche die Erze begleiten, in der Weise zu mengen, dass sie beim darauffolgenden Schmelzen eine Schlacke von erforderlicher Beschaffenheit beitragen. Wo durch die Erze eine solche Beschaffenheit nicht herzustellen ist, setzt man gewisse Zuschläge hinzu, welche man je nach ihrer Wirkung Zuschläge oder Flüsse nennt. Sie veranlassen die Abscheidung eines nutzbaren Bestandtheils aus einem Erze in ein Hüttenproduct und dienen zu dessen Ansammlung. Die Zuschläge sind Zuschläge wie Kohle, gebrannter Kalk, Kochsalz, Schmelzzuschläge wie gewisse Silicate (Hornblende, Feldspath, Augit, Grünstein, Chlorit, Kalkstein, Flussspath, Gyps, Schwerspath, Thonschiefer, Lehm u. s. w.; flüchtige Zuschläge wie Potasche, Soda, Borax, Glaubersalz, Natronsalpeter; solche Zuschläge wie Eisen (bei der Zerlegung von Zinnober und Bleiglanz), zur Gewinnung des Silbers aus Werkblei, Arsen (zur Anreicherung des Nickelgehaltes in Speisen), Eisenhammerschlag, Rotheisenstein und Braunstein (Eisenschlacken des Roheisens); metallreiche Zuschläge, zu welchen vorzüglich die metallreichen Frischschlacken gehören, welche entweder durch ihren Sauerstoffgehalt (Eisenfrischen) oder durch ihren Eisengehalt als Niederschlagsmittel (zum Absetzen des Bleies aus dem Bleiglanz) wirken. — Flüsse befördern nur die Lösung des Metalles, indem das Schmelzgemenge leichter flüssig gemacht wird und die abgetragenen Metalltheilchen sich leichter vereinigen können. Es gibt Flüsse, welche auf das Schmelzgemenge nicht wesentlich chemisch einwirken, sondern nur die Löslichkeit und Verdünnung bewirken, z. B. Flussspath, Borax, Kochsalz, verschiedene Schlackenarten; ferner solche, welche ausserdem noch reducirend wirken, wie ein Gemenge von Weinstein und Salpeter (schwarzer Fluss) ¹⁾.

Die Beschickung. Das Vermengen der Erze mit Zuschlägen und Flüssen wird das Auflaufen (Auflaufen) genannt. Die Menge der Beschickung, welche innerhalb einer bestimmten Zeit (in der Regel 12 Stunden) verarbeitet wird, heisst Schicht, die auf einen Schachtofen aufzugebende Masse von Beschickung mit Brennstoff wird (Post, Charge) genannt.

Hüttenproducte. Durch die Hüttenprocesse werden die Hüttenproducte (1) durch den Schmelzprocess fallende Metalle. Der Grad ihrer Reinheit wird bei edlen Metallen mit fein (Feinsilber, Feingold), bei unedlen Metallen mit garb (Garkupfer, Roheisen) bezeichnet. Ein höherer Grad von Reinheit wird

¹⁾ Vgl. B. Kerl: Grundriss der allgemeinen Hüttenkunde (Leipzig 1879); C. Schnabel: Die allgemeine Hüttenkunde (Berlin 1890); E. F. Dürre: Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde (Halle 1899).

durch das Wort raffinirt ausgedrückt. 2) Solche Hüttenproducte, welche Erzen nicht fertig gebildet erhalten sind, sondern erst während des Zugutemachens der Weise sich bilden, dass mehrere Bestandtheile der Erze und der Beschickung vereinigen, nennt man Hüttenfabrikate; sie sind meist schon Handelsware und gehören hierher das antimon- und arsenhaltige Hartblei, das Spiegeleisen, die verschiedenen Stahlsorten, die Arsenikalien (Arsenigsäure, Operment und Realgar), Schwefelantimon u. s. w. Dabei bilden sich vielfach Nebenproducte, die sie noch so viel von dem auszubringenden Metalle enthalten, dass die weitere arbeitung möglich wird, 3) Zwischenproducte, im entgegengesetzten Falle, in welchem sie als nicht schmelzwürdig aus der Hütte entfernt werden, 4) Abfälle heissen. Die Zwischenproducte sind Legirungen (Tellersilber aus Silber, Kupfer und Blei bestehend; Werkblei, Blei mit etwas Silber und Kupfer; Schwarzes Kupfer mit Eisen, Blei u. s. w.), Schwefelmetalle (Steine, Leche), Arsenmetalle (Speisen, so z. B. die Kobalt- oder Nickelspeise der Blaufarbenwerke), Nickelhütten, im Wesentlichen Arsennickel), Kohlenmetalle (z. B. Roheisen, Stahl), Oxyde (z. B. Bleiglätte).

Schlacken. Die hauptsächlichsten Hüttenabfälle sind die Schlacken, gasförmige Massen, deren wichtigste die Silicatschlacken, d. h. Verbindungen der Kieselsäure mit Erden (besonders Kalk, Magnesia, Thonerde) und Metalloxyden (Eisenoxyd, Manganoxydul u. s. w.) sind. Sie bilden sich bei Schmelzprocessen aus dem Rohstoffen nie fehlenden Beimengungen und Zuschlägen; sie erfüllen bei der Ausbreitung der Metalle den wichtigen Zweck, die mit ihnen zugleich sich ausscheidenden Theilchen vor der oxydirenden Gebläseluft zu schützen, indem sie dieselben einhüllen und ihnen gestatten, sich zu vereinigen. Man theilt die Silicatschlacken ein in Singulo-, Bi- und Trisilicate. Das Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem Sauerstoff der Basen ist darin folgendes:

Sauerstoff- verhältn.	Metallurg. Bezeichnung	Alte Aequival.	Neue Atomgewichte ¹⁾	
			Dualistische Formeln	Molekularformeln
Basis : Säure				
1 : 3	Trisilicat	$\dot{R}_2\ddot{S}i_3$ oder $\ddot{R}_2\ddot{S}i_9$	$\overset{II}{2}RO.3SiO_2$ od. $\overset{VI}{2}R_2O_3.9SiO_2$	$\overset{II}{R}_2Si_3O_8$ oder $\overset{VI}{R}_2Si_3O_{10}$
1 : 2	Bisilicat	$\dot{R}\ddot{S}i$ „ $\ddot{R}\ddot{S}i_3$	$\overset{II}{RO}.SiO_2$ „ $R_2O_3.3SiO_2$	$\overset{II}{R}SiO_3$ „ $\overset{VI}{R}_2Si_2O_7$
1 : $1\frac{1}{2}$	Sesquisilicat	$\dot{R}_4\ddot{S}i_3$ „ $\ddot{R}_4\ddot{S}i_9$	$\overset{II}{4}RO.3SiO_2$ „ $4R_2O_3.9SiO_2$	$\overset{II}{R}_4Si_3O_{10}$ „ $\overset{VI}{R}_4Si_3O_{12}$
1 : 1	Singulosilicat	$\dot{R}_2\ddot{S}i$ „ $\ddot{R}_2\ddot{S}i_3$	$\overset{II}{2}RO.SiO_2$ „ $2R_2O_3.3SiO_2$	$\overset{II}{R}_2SiO_4$ „ $\overset{VI}{R}_2SiO_6$
$1\frac{1}{2} : 1$	Subsilicat	$\dot{R}_3\ddot{S}i$ „ $\ddot{R}\ddot{S}i$	$\overset{II}{3}RO.SiO_2$ „ $R_2O_3.SiO_2$	$\overset{II}{R}_3SiO_5$ „ $\overset{VI}{R}_2SiO_6$

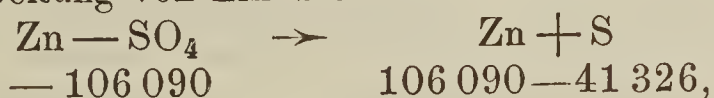
Während bei Schlacken die Silicirungsstufe über Trisilicat wegen zu großer Strengflüssigkeit nicht hinaufgeht und überall noch nicht feststeht, ob Trisilicate hohen Kieselsäuregehalt nicht immer ausgeschiedenem Quarze verdanken, so kommen Subsilicate von verschiedener Sättigungsstufe vor (Schlacken vom Fe-

^{II}
1) $R = Ca, Mg, Zn, Pb, Co$ u. s. w., Ag_2, K_2 u. s. w. ^{VI}
 $R_2 = Al_2, Fe_2$ u. s. w.; F. Fieser, Stöchiometrie (Hannover 1875).

und Schweissen des Eisens u. s. w.), insofern man letztere überall nicht als angeschmolzene Gemenge von Singulosilicatschlacke mit wechselnden Mengen anderer Metalloxyde (Eisenoxyduloxyd, Kupferoxydul, Bleioxyd u. s. w.) ansehen, sondern sie dann in Oxydschlacken übergehen. Ueberschüssige unschmelzbare Basen, Alkali, vertheilen sich nicht gleichmässig in der Schlacke, desgleichen nicht ein Einfluss von Kieselsäure. Seltener bilden sich Aluminate (J. 1887, 303).

Schlacken sind entweder glasig oder krystallinisch. Aus den krystallinischen Schlacken scheiden sich oft krystallisirte Silicate aus, welche völlig mit gewissen anderen übereinstimmen, so z. B. Augit, Olivin, Wollastonit, Glimmer, Idokras, Anorthit, Feldspath u. s. w. (vgl. S. 182). Die Gemenge der Singulosilicate geben gemeinen dünnflüssige, schnell erstarrende Schlacken, die Bi- und Trisilicate zähflüssige (saigere oder saure) und nur langsam fest werdende. Wichtig sind Phosphatschlacken (S. 209). — Soll eine Schlacke dem Schmelzprocess entsprechend eingesetzt sein, so wird von ihr verlangt: 1) Ein geringeres spec. Gewicht als das des durch den Schmelzprocess dargestellten Productes, so dass sie dessen Oberfläche bedecken kann; 2) eine Gleichartigkeit in der ganzen Masse; 3) eine gewisse Schmelzbarkeit, damit die ausgebrachten Metalltheilchen in Folge ihres höheren specifischen Gewichtes in der flüssigen Schlacke mit Leichtigkeit niedersinken können; 4) eine bestimmte chemische Zusammensetzung, damit die Schlacke auf das sich ausscheidende Metall nicht zerlegend einwirke.

Elektricität¹⁾ wird neuerdings zur Gewinnung von Metallen aus geschmolzenen Erzen und auch aus Lösungen verwendet. Bei der Zersetzung geschmolzener Erze wird die Schmelzwärme von aussen zugeführt (s. Magnesium) oder vom Strom geliefert (vgl. Aluminium). Bei der Metallgewinnung aus Lösungen unterscheidet man zwei Verfahren mit löslichen und mit unlöslichen Anoden. Bei ersteren übernimmt die chemische Arbeit; z. B. bei der Kupferraffinirung, wo an der positiven Anode so viel Kupfer gelöst wird, als sich an der negativen ausscheidet. Oder z. B. zur Verarbeitung von Zinkblende das Bad aus schwefelsaurem Zink:



oder 1 k Zink 41 326 : 65,5 = — 63,1 w.

Die Verwendung unlöslicher Anoden erfordert dagegen die Abscheidung von Zink aus der Sulfatlösung an chemischer Arbeit 106 000 w. oder 1 k Zink

Der griechische Geschichtsschreiber Zosimos im 5. Jahrhundert erwähnt bereits, dass Schwerter und Schilder wurden dadurch verkupfert, dass man sie in eine Lösung von Vitriol tauchte. Paracelsus (1493 bis 1541) hielt die scheinbare Umwandlung von Eisen in Kupfer durch die Cementwässer zu Schmöllnitz in Ungarn für einen Beweis der Verwandlung, eine Ansicht, welche sogar noch der Professor der Chemie Stisser in Wien (1690) theilte. Die Fällung des Kupfers aus wässriger Lösung durch Elektricität wurde von M. H. Jacobi studirt, welcher damit die Grundlage zur Galvanoplastik legte. Diese wurde bekanntlich für die Bearbeitung der Metalle von grösster Bedeutung gemacht, gab Becquerel das erste praktisch brauchbare Verfahren zur Gewinnung der Metalle durch Behandeln der gerösteten Silber-, Kupfer- und Bleierze mit Chlornatriumlösung, und der gelösten Metalle durch den elektrischen Strom. Holf und Pioche in Californien versuchten in entsprechender Weise die Erze direct zu verarbeiten, während Patera (J. 1877, 117), Cobley (J. 1878, 194), Elkington u. a. die Gewinnung des Kupfers aus Erzen und Erz mittels Elektricität versuchten. Wegen der hohen Kosten der durch galvanische Elemente erzeugten Elektricität konnte die dadurch bewirkte Gewinnung von Metallen in älteren Fällen vortheilhaft erscheinen; erst durch Einführung der Dynamomaschine ist die Elektricität für die Metallgewinnung von grosser Bedeutung geworden. (J. 1882, 1154; 1897 u. 1302; 1884, 1312.)

Eigenschaften der Metalle. Die Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle beträgt für eine 1 mm dicke Platte für je 1° Temperaturunterschied der Seiten und 1 qm Fläche in der Secunde:

Metall	Temperatur	Wärmeleitung	Temperatur	Wärmeleitung
Aluminium . . .	0°	34,4 w	100°	36,2 w
Eisen	0	19,9	100	14,2
Schmiedeeisen . . .	0	20,7	100	15,7
Kupfer	0	98,2	100	83,3
Silber	0	109,6	—	—
Wismuth	0	1,8	100	1,6
Zink	0	13,5	—	—
Zinn		15,3	100	14,2

Nach Holborn und Wien (J. 1896) gibt Factor k an, dass durch eine Platte von Dicke des Metalles bei 1° Temperaturunterschied für je 1 qc Wärmemenge hindurchgeht, k Gramm Wasser um 1° erwärmt. Da die Abweichungen der Resultate der besten Beobachter die Beobachtungsfehler weit übersteigen und auch von denselben Beobachtern bei verschiedener Beschaffenheit des Materials grosse Unterschiede in der Wärmeleitung gefunden sind, bedingen auch geringe Unterschiede in der Reinheit und physikalischen Behandlung der Metalle schon erhebliche Verschiedenheiten im Wärmeleitungsvermögen. Die bisher bekannten Werthe für Eisen beziehen sich auf verschiedenen Gehalt an fremden Beimischungen, jeder Beobachter eine andere Eisensorte benutzte und diese Zahlen eigentlich nicht vergleichbar sind. Um aber auch hier eine Durchschnittszahl zu gewinnen, ist der Mittelwerth ohne Rücksicht auf die Eisensorte gebildet. Hiernach ist im Mittel für

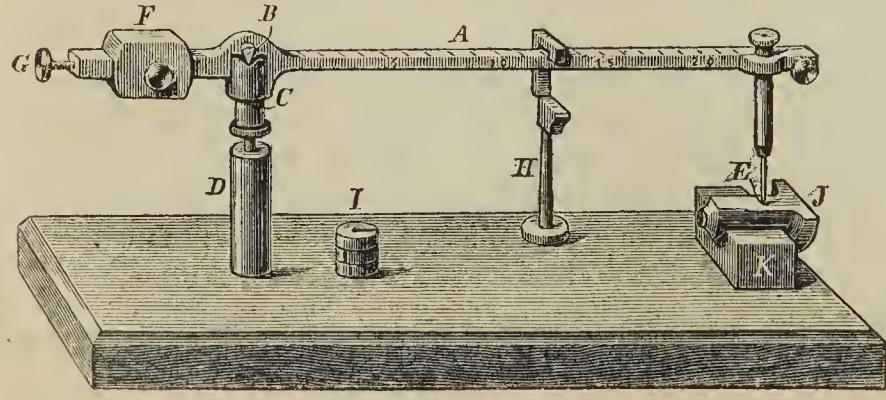
Kupfer	k = 0,918
Eisen	k = 0,156
Stahl	k = 0,062 bis 0,111
Zink	k = 0,292
Zinn	k = 0,150
Blei	k = 0,079

Die Härte der Metalle, die Widerstandsfähigkeit gegen verletzende Wirkungen, welche beim Schneiden, Feilen, Bohren, Drehen, Hobeln der Metalle in Betracht kommt, zeigt nachstehende Tabelle, die Härte des Bleies = 1 gesetzt:

Blei	1	Aluminium	17,3
Zinn	1,73	Kupfer	19,3
Wismuth	3,34	Platin	24,0
Cadmium	6,95	Schmiedeeisen	60,7
Gold	10,7	Stahl, ungehärtet	61,4
Zink	11,7	Roheisen, graues	64,0
Silber	13,3		

Turner (J. 1887, 331) verwendet zur Bestimmung der Härte einen durch ein Gewicht F (Fig. 147) und Schraube G genau auf die Schneide B ins Gleichgewicht

Fig. 147.



brachten Hebelarm A. Der Punkt C ist auf D drehbar, so dass die Diamantspitze E auf dem zu untersuchenden, durch K gehaltenen Metallstücke J seitlich verschieben kann. Durch das Verschieben des Gewichtsstückes I beschweren die schiebbaren Gewichte H wird die Diamantspitze so weit belastet, bis sie einen deutlichen Strich in dem Metalle hinterlässt. Es werden so z. B. folgende Resultate erhalten:

	Härte nach Mohs	Gewicht
Steatit	1	1 g
Blei	1,5	1
Zinn	2	2,5
Steinsalz	2	4
Zink, rein	2,5	6
Kupfer, rein	2,5	8
Kalkspath	3	12
Weichstes Eisen	—	15
Flusspath	4	19
Radreifenstahl	4 bis 5	20 bis 24
Weiches Gusseisen	4 bis 5	20 bis 24
Appatit	5	34
Härtestes Gusseisen	—	72

Härtebestimmung von Metallen werden nach Föppl (J. 1898) zwei Plättchen 8 mm Dicke, 15 bis 20 mm Breite und einigen cm Länge zugerichtet und jedes auf einer Seite auf 20 mm Halbmesser geschliffen und fein polirt. Die Cylinderflächen werden gegeneinander rechtwinklig aufeinander gelegt einer Druckkraft ausgesetzt, so dass auf beiden Flächen ein bleibender Eindruck entsteht. Man kann den Versuch an mehreren Stellen der Plättchen mit Druckkräften verschiedener Grösse wiederholen. Die Durchmesserbestimmungen der kreisförmigen Eindrücke auf den Cylinderflächen und die Grösse der Druckkräfte der einzelnen Versuche ergeben ziemlich genau gleiche Drucke für die Flächen. Der Mittelwerth demnach die absolute Härte des betreffenden Materials angibt:

Zinn, gegossen	4 k/qmm
Messingguss	23
Bronze	36
Phosphorbronze	43
Schmiedeeisen	70
Gusseisen	74
Englischer Werkzeugstahl, gegläht	94
Desgl., im ursprünglichen Zustand	132
Desgl., gehärtet	269
Deutscher Werkzeugstahl, gegläht	85
Desgl., im ursprünglichen Zustand	113
Desgl., gehärtet	310

Zerreissfestigkeit¹⁾ der wichtigsten Metalle beträgt nach Hugo Meyer auf 1 qmm Querschnitt:

Zinn	1 k	Silber	17 k
Blei	1	Platin	22
Gold	11	Kupfer	24
Zink	13	Eisen	30
Aluminium	14	Nickel	48
Magnesium	14	Stahl	80

Druckfestigkeit:

Blei	5 k auf 1 qmm
Stabeisen	30
Kupfer	57
Stahl	55 bis 79

Die Härte und Festigkeit der Metalle sind oft geringe Beimengungen haben einen grossen Einfluss (Eisen, Stahl), ausserdem: 1) die Verarbeitung; so wird z. B.

Wenn die Drähte mit Gewichten belastet, so werden sie verlängert und ziehen sich nach Entfernung des Gewichtes wieder auf ihre anfängliche Länge zusammen. Ist aber das Gewicht des Gewichtes überschritten worden, so entsteht eine bleibende Verlängerung des Drahtes und man sagt, es sei die Elasticitätsgrenze überschritten. Bei solchen Anwendungen der Metalle, bei denen die Tragfähigkeit wesentlich ist, wie z. B. bei Ketten, Hängeschildern, dgl. darf diese Grenze nie überschritten werden.

die Härte und die Festigkeit der meisten Metalle durch Auswalzen, Hämmern, Drahtziehen vermehrt, so bei Messing, Eisen und Platin, weniger bei Kupfer, und Gold, nicht bei Zinn und Blei; 2) der Einfluss der Schnelligkeit des Erkaltes des Metalles nach dem Glühen oder Schmelzen auf den Härtegrad, sich besonders beim Stahl und beim Eisenguss (z. B. den Hartwalzen); 3) auf die Temperatur, bis zu welcher das Metall vor dem Gusse erhitzt worden war, ist ohne Einfluss auf die Härte. Wird z. B. Zinn bis zur beginnenden Glühhitze in die Formen gebracht und schleunigst abgekühlt, so erhält der Guss Härte und Klang.

Im Zusammenhang mit der Krystallisationsfähigkeit¹⁾ und Härte der Metalle stehen Hämmerbarkeit und Dehnbarkeit, zusammen auch Geschmeidigkeit genannt, die Eigenschaft gewisser Metalle, sich unter dem Hammer oder Walzwerk in dünne Platten ausdehnen zu lassen. Es ist eine gewisse Weichheit nothwendig, dass ein Metall einem nicht starken Druck oder Stoss nachgebe, im Augenblick an den Angriffspunkten der Kraft ausweicht, aber es gehört zur Geschmeidigkeit ein Grad der Festigkeit, welcher verhindert, dass das Metall bei diesem Ausweichen den Zusammenhang verliere. Ein hartes Metall mit grosser Festigkeit ist nicht dann geschmeidig, wenn Festigkeit und Härte in dem richtigen Verhältniss stehen. Der höchste Grad von Geschmeidigkeit findet sich bei solchen Metallen, die wie Silber und weiches Schmiedeeisen bei grosser Weichheit auch bedeutende Festigkeit besitzen. Dass Weichheit bei mangelnder Festigkeit nur eine dürftige Geschmeidigkeit geben könne, zeigt das Blei. Antimon und Wismuth sind spröde. — Um die härtesten Metalle in Blech zu verwandeln, werden sie entweder mit dem Hammer geschlagen oder zwischen Stahl- oder Hartgusswalzen ausgewalzt. Diejenigen Metalle, welche sich auswalzen lassen, können auch zu Draht gezogen werden. Der Grad der Ziehbarkeit entspricht aber keineswegs immer dem Grad der Hämmer- und Walzbarkeit. Nachstehend folgen die Metalle nach dem Grade ihrer Walzbarkeit, Hämmerbarkeit und Ziehbarkeit geordnet, wobei die walzbarsten u. s. w. obenan stehen:

Walzbarkeit	Hämmerbarkeit	Ziehbarkeit
Gold	Blei	Platin
Silber	Zinn	Silber
Aluminium	Gold	Eisen
Kupfer	Silber	Kupfer
Zinn	Aluminium	Gold
Platin	Kupfer	Aluminium
Blei	Platin	Nickel
Zink	Eisen	Zinn
Eisen		Zink
Nickel		Blei

Nahe verwandt der Festigkeit ist die Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung durch mechanische Einflüsse (z. B. Reibung). Die Widerstandsfähigkeit ist z. B. bei Stahl und bei siliciumarmem Gusseisen bei schneller Abkühlung nach dem Guss mittel bei Schmiedeeisen, bei Gusseisen bei normaler Abkühlung, bei Platin, Gold und Aluminium; gering bei Zink, Blei und Zinn. Durch geeignetes Legiren mit anderen Metallen kann die Widerstandsfähigkeit bedeutend gesteigert werden, beim Legiren des Bleies mit Antimon, des Silbers und Goldes mit Kupfer.

Gewisse hämmerbare Metalle, wie das weiche Eisen, das Nickel und das Kupfer, besitzen die Eigenschaft der Schweissbarkeit, d. h. Theile dieser Metalle lassen sich durch Schmelzen und Verflüssigen wieder zusammenfügen.

1) Im Allgemeinen krystallisiren die geschmeidigen Metalle wie Eisen, Kupfer, Blei, Silber und Platin regulär, die spröden wie Wismuth, Antimon und Arsen hexagonal; das Zinn krystallisirt hexagonal und regulär, das Zinn tetragonal.

sie durch Erhitzen bis zu einem gewissen Grade erweicht worden sind, durch and Schmieden zu Einem Stück vereinigt werden, was bei anderen Metallen nur Wirkung eines geeigneten Lothes erreicht werden kann ¹⁾.

Eisen.

Eisenerze ²⁾. Die wichtigsten Eisenerze sind folgende:

Magneteisenstein (Fe_3O_4), das reichste Eisenerz (gegen 72 Proc. Eisen), findet in Norwegen und Schweden, Russland, Sachsen, Algier u. s. w. im krystallinischen Schiefer-Stein. Der Magneteisenstein ist kenntlich an seinem schwarzen Strich.

Rotheisenerz und der **Eisenglanz** (Fe_2O_3) mit 69 Proc. Eisen. Der Rotheisenstein oder derbe oder erdige Abart des natürlichen Eisenoxydes, findet sich in Gängen und Lagern im Gebirge und heisst nach seinen physikalischen Eigenschaften **Glaskopf** (Blutstein), **Rotheisenstein**, **Eisenoocker**. Mit Kieselsäure gemengt heisst der Rotheisenstein **Kieselstein**, mit Thon gemengt der **rothe Thoneisenstein**, mit Kalkverbindungen gemengt der **Eisenglanz** ist krystallisirtes Eisenoxyd (Insel Elba). Alle Rotheisenerze besitzen mehr oder minder ausgeprägte rothe Farbe und stets einen rothen Strich.

Spatheisenstein (Eisenspath, Stahlstein) (FeCO_3), enthält fast immer grössere oder kleinere Mengen von Mangancarbonat, findet sich im Siegenerland mit dem berühmten **Stahlberg**, in Steiermark (Erzberg) und in Kärnthen. Das kugelige, nierenförmige Carbonat heisst **Sphärosiderit**. Ausserdem führt er in seinen verschiedenen Zuständen auch **Kohleeisenstein**, **Flinz**, **Blackband** (mit 35 bis 40 Proc. Eisen). Letzteres ist ein Gemenge von Spatheisenstein mit Kohle und Schieferthon, flötzartig in den oberen Geologischen Steinkohlenformation (Westfalen) abgelagert. Der **Thoneisenstein** oder **Claystone** besonders in England, Westfalen, Schlesien, ist ein inniges Gemenge von Spatheisenstein und Mineralien.

Aus dem Spatheisenstein entstehen durch die Einwirkung von Luft und von kohlenstoffhaltigem Wasser als secundäre Producte die **Brauneisenerze** ($\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ bis $\text{H}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$).

Bohnerz, kugelige Körner meist mit concentrisch schaliger Absonderung, ein häufig vorkommendes Eisenerz. (Ilseeder Hütte, Kandern in Baden, Aalen und Wasseralfingen in Württemberg).

Der **Raseneisenstein** (Wiesenerz, Morasterz, Sumpferz, Limonit, Seeerz) findet sich häufig in der norddeutschen Ebene u. s. w. in knolligen oder schlammartigen Massen von brauner oder schwarzer Farbe vor und besteht aus Eisenoxyd- und -oxydulhydrat, Manganoxyd, Kieselsäure, organischen Bestandtheilen und Sand.

Franklinit (Fe_2O_3 [ZnO , MnO], mit 45 Proc. Eisen, 21 Proc. Zink und 9 Proc. Mangan) wird in den Vereinigten Staaten Nordamerikas (New-Jersey) als Eisenerz verwendet, aus dem auch Zink daraus gewonnen.

Deutschland förderte im Jahre 1897 15 448 212 t Eisenerze im Werthe von 60 Millionen Mark.

Die wesentlich aus Eisenoxyd bestehenden Schwefelkies- oder Pyritabbrände (Schlacken) der Schwefelsäurefabriken werden, nachdem ihr etwaiger Kupfer-, Zink- und Silbergehalt auf nassem Wege entfernt, ebenfalls auf Roheisen verschmolzen, nachdem sie vorher vorerwärmt mit Kalk u. dgl. zu Steinen geformt sind (J. 1893, 222; 1894, 168 u. 1895, 142).

1) Herstellung von Roheisen.

In früheren Zeiten, jetzt nur noch sehr spärlich in einigen Gegenden, war die Darstellung des Eisens (Stab- oder Schmiedeeisen) aus den Erzen durch die alte Rennarbeit oder Luppenfrischerei üblich; die Rennarbeit lieferte vorzüglich reines und zähes Stabeisen, gestattet jedoch nur eine geringe Ausbeute der Fabrikation und eine sehr unvollkommene Benutzung der Erze.

¹⁾ Die mechanische Verarbeitung der Metalle findet sich ausführlich beschrieben in: Fischer: Handbuch der mechanischen Technologie (Leipzig 1888).

²⁾ Vgl. B. Kerl: Grundriss der Eisenhüttenkunde (Leipzig 1875); H. Wedding: Handbuch der Eisenhüttenkunde (Braunschweig 1896).

Das Rösten der Eisenerze in Haufen, in Stadeln oder in besonderen Anlagen hat zum Zweck, Wasser und Kohlensäure zu entfernen: $6\text{FeCO}_3 = \text{Fe}_6\text{O}_7 + \text{CO} + \text{CO}_2$ bei Luftzutritt: $2\text{FeCO}_3 + \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2$.

Für Stückerze verwendet man Schachtöfen (Fig. 148), zuweilen mit Gasföhrung (J. 1896, 125), für Erzklein mit nach Art der Hasenclever'schen Oefenlaufenden Zickzackraum. Bewährt hat sich ferner der Colby'sche Röstofen mit ringförmigem Raum *D* (Fig. 149), in welchen das Erz gebracht wird. Das Gas föhrt durch ein langes Rohr *K* in den Kanal *A* geföhrt, und tritt aus diesem durch Oeffnungen in die ringförmige Kammer *C*, wo es mit der nöthigen Menge Luft gemischt

Fig. 148.

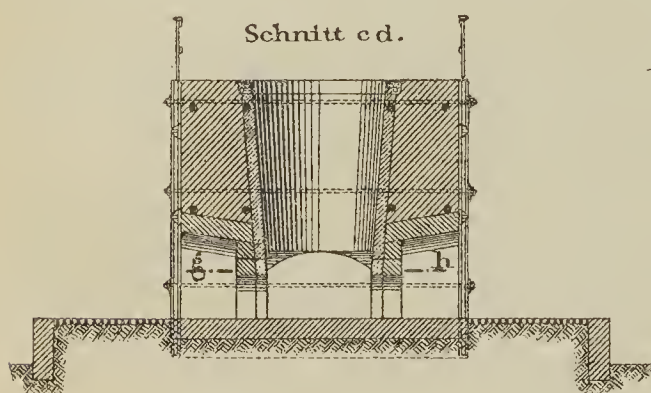


Fig. 149.

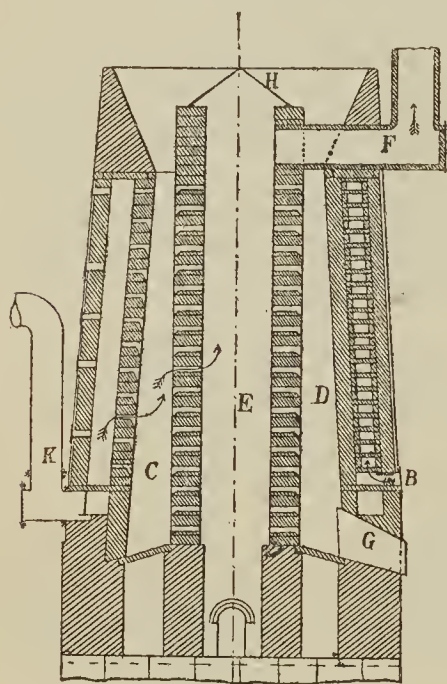
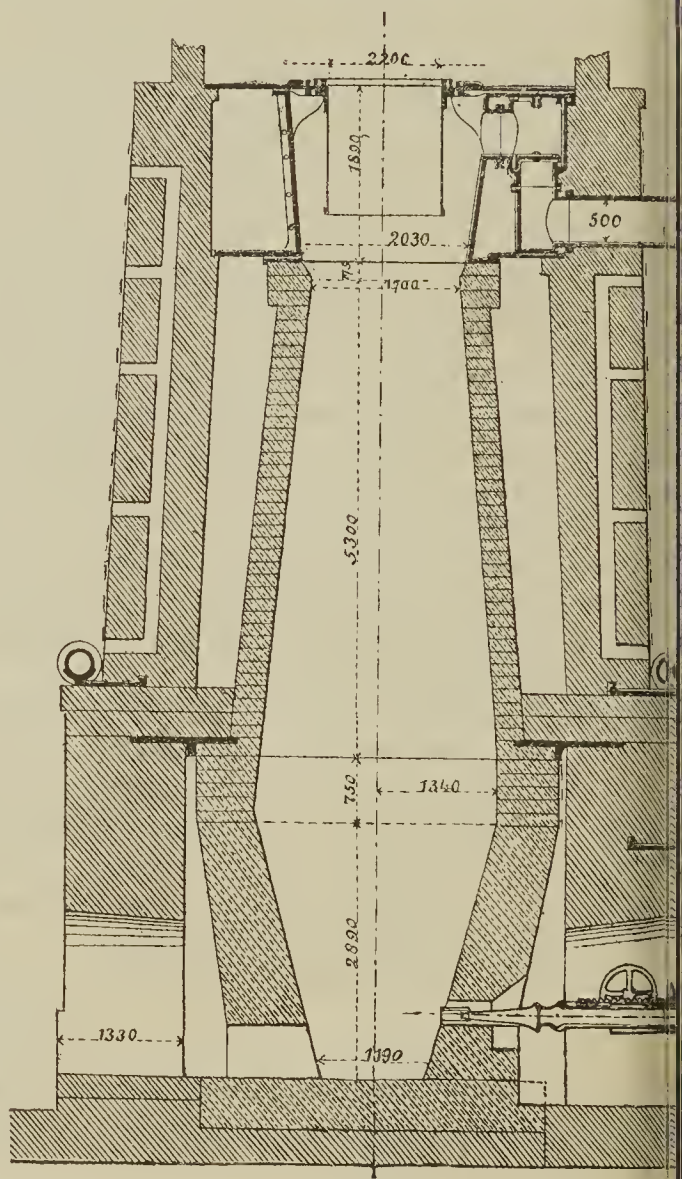


Fig. 150.



und verbrannt wird. Die Gase gehen, wie die Pfeile zeigen, durch den Ofenschacht den mittlen Schacht *E* und sodann in den Schornstein *F*. Das Erz ist einem ständigen Strome brennender Gase ausgesetzt, welche mit den Röstgasen durch den Schornstein *F* schnell weggesogen werden.

Die Erze werden meist mit Zuschlägen gemengt, welche mit der Gangen leichtflüssige Schlacke bilden. Mangelt es an Kieselsäure, so setzt man Quarz, mangelt es, wie gewöhnlich an Basen, so setzt man Kalkstein oder gebrannten Kalk (J. 1896, 169; 1890, 276; 1898, 130) hinzu.

Das Schmelzen der Eisenerze geschieht unter Zusatz von Koks oder Holzkohle in Hochöfen (oder Hohöfen). Einen bewährten Holzkohlenhochofen zeigt Fig. 150 (J. 1896, 126).

taus am meisten Eisen wird jetzt aber mit Hilfe von Koks gewonnen¹⁾. Die Gebläseluft wird jetzt allgemein mit brennenden Hochofengasen vor-

Welchen Einfluss die Erhöhung der Windtemperatur auf den Brennstoffverbrauch und Leistung des Ofens hat, zeigt folgende Zusammenstellung; der Zusatz von Stein (purple ore) diente zur Dichtung des Trichters:

Production für die Woche	Beschickung für die Tonne Roheisen				Silicium- gehalt im Roheisen
	Koks	Kalkstein	Gerösteter Eisenstein	Rotheisen- stein	
406 t	1209 k	584 k	2398 k	18 k	2,4 Proc.
415	1179	584	2408	18	2,6
456	1169	616	2408	18	2,5
568	1157	618	2400	18	2,5
465	1132	620	2388	18	2,6

Winderhitzungsapparate für Hochöfen lassen sich eintheilen in aus Ziegeln gebaute Apparate, bei welchen derselbe Raum für Wind und Heizgas dient, mit einem Betriebe, und in aus Eisen gebaute zweiräumige Apparate mit ununterbrochenem Betriebe. Die steinernen Apparate vertragen höhere Temperatur, bedecken grössere Heizflächen, um beim Wechsel geringere Temperaturerhöhungen zu geben; sie sind in Folge dessen theurer in der Anlage; dagegen sind die Unterhaltungskosten gering, während wegen des Wechsels zuverlässige Wärter erforderlich sind. Bei den eisernen Apparaten ist die Windtemperatur begrenzt (bis zu 1200°C im Reichen des angewendeten Gusseisens), die Anlagekosten sind geringer; theurer die Unterhaltung, leichter die Bedienung und Reinigung. Wegen der geringeren Temperaturen des Gebläsewindes sind die eisernen Winderhitzer jetzt fast überall durch Ziegeln ersetzt.

Der Whitwell'sche steinerne Winderhitzer hat mehrere Zwischenwände. Der eisernen Winderhitzer hat ringförmige Feuerzüge (J. 1893, 223).

Im dem Winderhitzer von Macco treten die Hochofengase durch den Kanal *a* (J. 152 S. 166) ein, gehen in der Abtheilung *b* des Apparates in die Höhe, treten in der nächsten gitterartig ausgesetzten Theil *d*, ziehen in demselben nach unten,

Der erste Kokshochofen in Deutschland wurde am 21. Sept. 1796 angeblasen. Der zweite und der dritte Kokshochofen in Deutschland wurden 1802 auf der damals fiscalischen Hütte in Oberschlesien in Betrieb gesetzt, der vierte 1805 auf der Hohenloehhütte, der fünfte auf der Antonienhütte 1808 gebaut, aber erst 1820 in Betrieb genommen. Der sechste Kokshochofen wurde 1809 in Königshütte erbaut, ein siebenter ebendasselbst 1821. In Rheinland-Pfalz, wo die Eisenindustrie schon Jahrhunderte geblüht hatte, wurden die ersten Versuche, Eisen mit Koks darzustellen, im J. 1790 auf der Gutehoffnungshütte bei Sterkrade von Johann ange stellt; der Ofen konnte aber nicht in Hitze erhalten werden. Noch im J. 1800 konnte auf dieser Hütte, obwohl sie schon warmen Wind anwendete, mit Koks kein Eisen erzeugt werden, und selbst im Anfange der 40er Jahre wurden dort erst mit Koks erzeugt; dagegen wurden schon 31,8 Proc. der gesamten Stabeisenerzeugung mit Koks gewonnen. Im Saarbezirk wurde dann 1840 in Geislautern, 1841 auf der Rheinischen und 1842 auf der Neunkirchener Hütte der Hochofenbetrieb ausschliesslich mit Koks in Betrieb. Der erste lediglich mit Koks betriebene Hochofen in Westfalen war der jetzt nicht mehr bestehende Truppacher Ofen bei Siegen, der 1847 gezwungen wurde, zum Koksbetriebe überzugehen. Im Ruhrbezirk wurde der erste Kokshochofen 1848 auf der Friedrich-Wilhelms-Hütte in Mülheim a. d. R. gebaut und 1850 in Betrieb gesetzt. Im J. 1851 folgte ein Kokshochofen in Bock. Seitdem sind in Deutschland nur noch Kokshochöfen gebaut (J. 1896, 130).

um sich in der unteren Kammer *e* wieder zu vereinigen. Von da treten die Gas

Fig. 151.

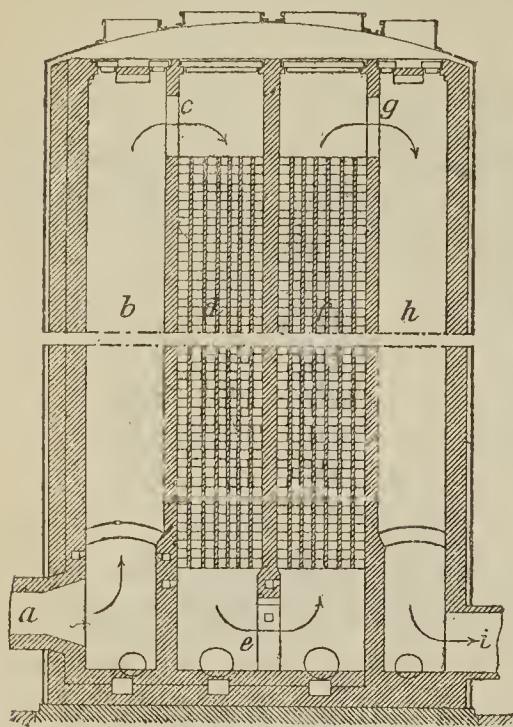
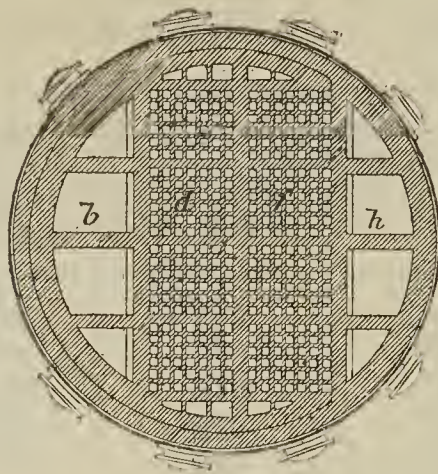


Fig. 152.



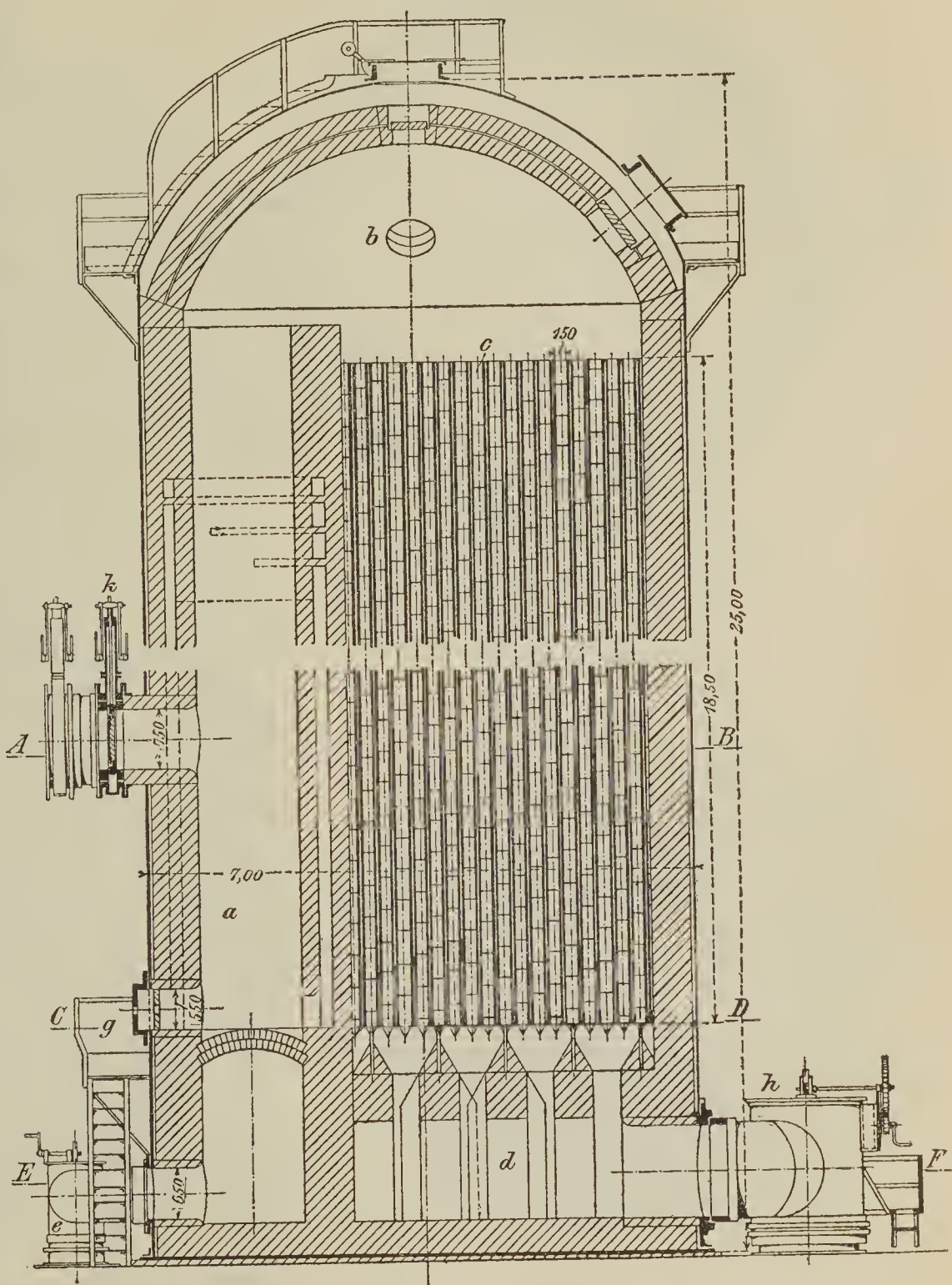
verbrennen. Der zu erwärmende Wind macht umgekehrten Weg. Durch die Anwendung der mittleren Abtheilungen *d* und *f* wird eine Heizfläche hergestellt und eine hohe Temperatur zu erwärmenden Windes hervorgebracht.

Gehören zu einem Hochofen vier betriebsbereite Winderhitzer, so stehen zeitig drei im Feuer und einer unter Wind; jeder wird in 24 Stunden 4mal $4\frac{1}{2}$ Stunden geheizt und dient 4mal $1\frac{1}{2}$ Stunden zur Winderwärmung. Abgesehen von Unmässigkeiten hat man also 72 Heizstunden und 24 Blasestunden, insgesamt 96 Winderhitzer-Betriebsstunden. — Der Winderhitzer wird durch Verbrennen von Gas mit vorgewärmter Luft geheizt. Das Gas tritt aus dem Gaskanal durch ein Ventil (Fig. 153 bis 155) in eine Kammer unter dem Verbrennungsschachte und von da durch 6 Schlitze in den letzteren. Die Verbrennungsluft wird vorn über dem Gasventil durch zwei stellbare Oeffnungen *f* eingesaugt, steigt durch 6 Kanäle in der vorderen Wand des Verbrennungsschachtes in die Höhe, fällt durch 7 Kanäle in der Rückwand nach unten, wird so auf 250 bis 300° vorgewärmt und tritt durch 7 Schlitze über Brenner in den Schacht; hier mischt sie sich mit dem von unten kommenden Gas und verbrennt es im Schacht und in der Kuppel *b* vollständig. Der Brenner ist vorn durch ein Fahrloch *g* mit Deckel, in welchem eine Anstecköffnung und ein Schloß angebracht sind, zugänglich. Das heisse Verbrennungsgas streicht von oben nach unten durch die Besatzrohre des Wärmespeichers, gibt vornehmlich hier seine Wärme ab und verlässt die Kammer *d* durch ein Ventil *h* nach dem Rauchkanal und dem Schornstein. Das Gasventil *e* und Rauchventil *h* sind schwenkbar eingerichtet. Während des Betriebes sind Gas- und Rauchloch offen, die Ventilgehäuse beigeschwenkt und die Ventile geöffnet. Nachdem der Wärmespeicher in beabsichtigter Weise mit Wärme geladung worden beide Ventile geschlossen, die Gehäuse abgeschwenkt und alle Oeffnungen durch Gas, Rauch, Luft u. s. w. durch starke Platten dicht gegen den Gebläsedruck abgeschlossen. Nunmehr werden die Kaltwindschieber *i* und der Heisswindschieber *j* geöffnet und der Wind bläst entgegen dem vorherigen Feuergange durch den Windhitzschacht. Der heisse Wind tritt über dem Brenner aus. Der nächst dem Mantel sitzende Kaltwindschieber wird gewöhnlich gebraucht, der andere nur geschlossen, wenn die Schieberplatte des ersteren ausgewechselt werden soll. Diese Schieberplatte, die der Wärme des Heizraumes ausgesetzt ist, besteht aus einem Ring von Stahlguss, die Oeffnung nach aussen durch eine starke flusseiserne Platte abgeschlossen ist, vorne durch eine Scharmotteplatte geschützt wird. Die erzielte Windwärme

Während des $1\frac{1}{2}$ stündigen Blasens um etwa 70° ab; sie beträgt beim Beginn des Blasens durchschnittlich 910° , beim Schluss 840° , am Winderhitzer gemessen. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Blasen kommt Winderhitzer Nr. 2 an die Reihe; die Windschieber Nr. 1 werden geschlossen, und es wird ein Abblaseventil geöffnet, um die Spannung im Inneren herab-

zu bringen, bevor wieder geblasen werden kann. Der Winderhitzer ist gering, bei hochgepresstem Wind. — Der Winderhitzer besteht aus mehreren, aussen mit feinen Röhren versehenen Rohren von 10 mm lichter Weite und 30 mm Wandstärke, die sich nicht leicht verformen und sich reinigen lassen. Die Röhren sind mit besonderen Lagerfugen versehen, so dass sie nicht seitlich gegeneinander verschieben können. Der Winderhitzer trägt die Röhren aus mehreren Platten von 10 mm Dicke und 18,50 m Höhe gebildet, die auf den Aufsätzen der Röhren fest aufgefassen. Er ruht auf dem Unterbau von mehreren Bogen und Stützen; das Abfallen des Staubes wird über

Fig. 153.



Tragbogen durch stark geneigte Dachflächen befördert. — Dieser Winderhitzer hat eine Heizfläche, im Wärmespeicher allein 4500 qm, und 400 t Heizmasse. Die reine Heizmasse gegenüber dem Besatz mit gewöhnlichen Steinen ergibt sich bei den Röhren von selbst, weil sie mit einer geringeren Wandstärke nicht gut hergestellt werden können. — Die Gichtgase der Hochöfen führen, selbst bei so vollkommener Reinigung, wie sie im Grossen eben ausführbar ist, immer Staub mit sich, der meistens aus Kalk und Metalloxyden besteht. Der grösste Theil dieses feinen Staubes scheidet sich im Augenblick der Verbrennung des Gases aus. Alle Theile der Zustellung des Winderhitzers, die bei hoher Hitze mit dem Gichtstaube in Berührung kommen, müssen aus einem Stoff bestehen, der nicht allein an sich feuerfest, sondern auch widerstands-

fähig gegen basischen Angriff ist. Der Schacht, die Kuppel, die oberen 3 Mantels, die Rostbalken des Unterbaues und der ganze Besatz werden aus sog. Gammott mit etwa 34

Fig. 154.

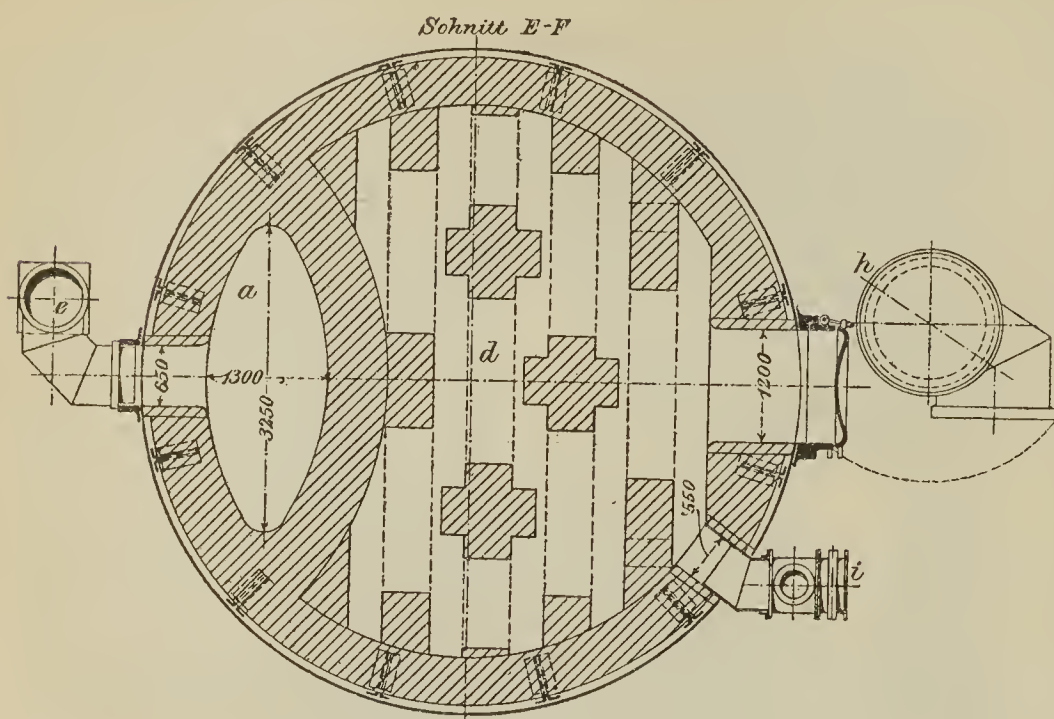
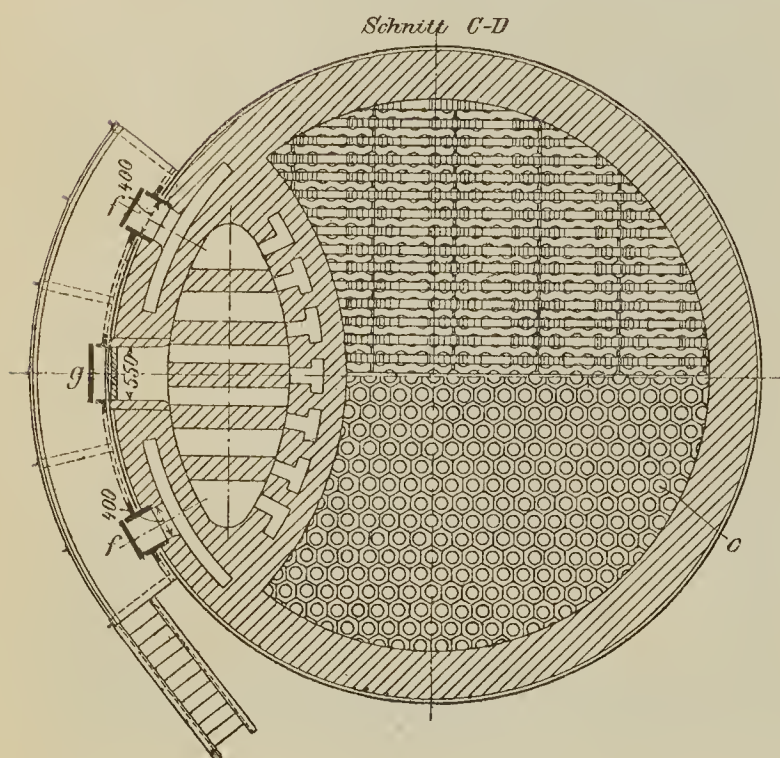


Fig. 155.



Rast sind durch schmiedeiserne Bänder gebunden. Die in den Fülltrichter schafften Erze und Koks rutschen beim Heben der mit Gegengewichten versehenen Glocke in den Ofenschacht. Die Hochofengase entweichen durch das 1,8 m weite Mittelrohr, fallen dann in den lothrechten Gasreiniger *n* von 3 m Durchmesser 7 m Höhe, wo sie den grössten Theil des mitgerissenen Staubes absetzen, und treten dann in das 1,5 m weite wagrechte Rohr. Ein Theil der Gase wird zu den Dampfkesseln geführt, der Rest durch das sog. Schneckenrohr *p* (um den Staub völlig abzuscheiden) in die 3 Cowper'schen Winderhitzer, um sie in dem Schachte *l* zu verbrennen; die Verbrennungsgase entweichen durch Kanal *s* zum Schornstein. Das Mauerwerk genügend erhitzt, so wird umgesteuert, die von den Gebläsemaschinen

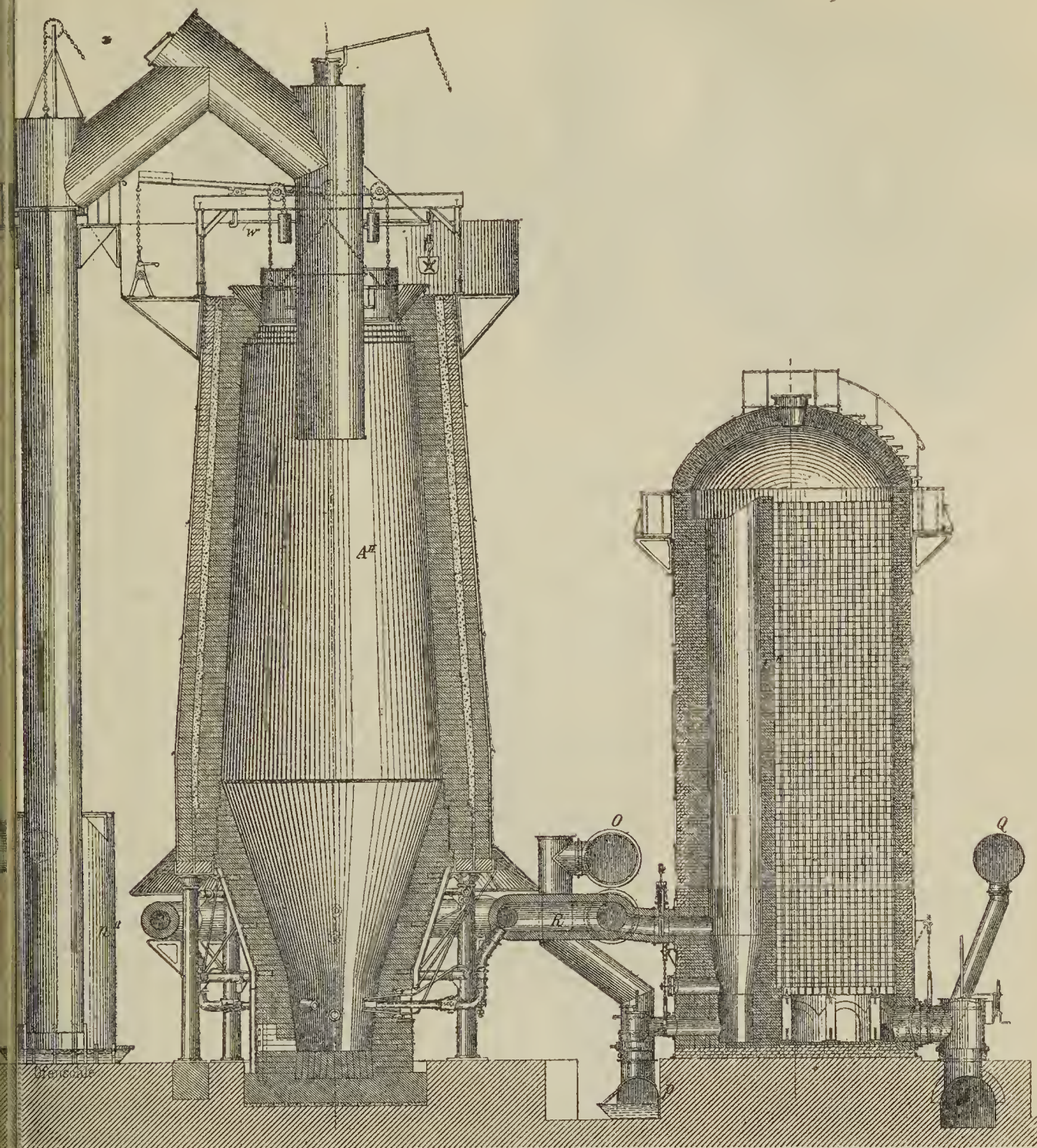
mott mit etwa 34 Thonerde, alles feuerfeste Mauerwerk wird aus Halbschmelze mit 22 Proc. Thonerde weniger ausgeführt. Solcher vollständiger gerüsteter Winderhitzer von 7 m Durchmesser 25 m Höhe kostete in Lothringen Grundmauerwerk, Leitungen, Gas-Rauchkanäle 52 000 Fr. Braune (J. 1898) würde heute zu einem Hochofen von 150 t täglicher Erzeugung an maseisen 5 Stück solcher Winderhitzer anlegen.

Hochofenbetrieb. Die zweckmässige Verbindung von Winderhitzern und Hochofen zeigen Fig. 156 und 157 (S. 169 u. 170) in Schnitt und Draufsicht eines Hochofens in Rümelingen. Der Hochofen *A* ist von der Herdsohle zur Gicht 21 m hoch, die Schachthöhe im Kohlsack beträgt 6 m, an der die Gicht 4,5 m, der Rauminhalt beträgt rund 400 cbm. Der mit Kern-Rauhschacht versehene Hochofenmantel ist durch Winkeleisen derart verstärkt, dass die eine oder andere Platte durchrostet, ohne die Sicherheit des Bauwerkes zu beeinträchtigen. Der Mantel ruht auf einer gusseisernen Platte, welche durch 8 Säulen getragen wird.

2,2 m hohe Gestell und die 5,3 m hohe Fülltrichter

Rohr *Q* zugeführte Pressluft macht den umgekehrten Weg, tritt in das, durch dicke Ausmauerung gegen Wärmeverlust möglichst geschützte Rohr *R* und durch das den Ofen umfassende weite Rohr den 4 mit Wasserkühlung versehenen

Fig. 156.



zugeführt. Schlacke und Eisen werden durch zwei gegenüberliegende Lürsche Schlackenformen abgelassen.

Eisenwerk „Kraft“, an der Oder, 10 km von Stettin, welches am 6. Aug. in Betrieb kam, enthält 2 Hochöfen mit je 4 Winderhitzern und einem Gasreiniger. Die Anlage ist eine ausgedehnte Koksofenanlage mit Gewinnung von Theer und Ammoniak. Jeder Ofen (Fig. 158 u. 159 S. 170 u. 171) hat 6 Wind- und 2 Schlackenformen. In der Rast vor den Windformen sind Kühlplatten eingebaut. Das Gestell und die Rast sind eisern gegliedert. Der Schacht ist durch Stahlbänder verankert. Als Gasfang ist die Glocke mit Centralrohr gewählt. Die Gasreiniger sind eiserne Kästen, 12,6 m Länge und 18 m Höhe, die durch Zwischenwände in Abteile getheilt sind, in denen die Gase sich auf- und abbewegen. Der Gichtstaub wird in einen Wasserkasten, aus dem er durch Kratzen herausgeholt werden kann.

Fig. 157.

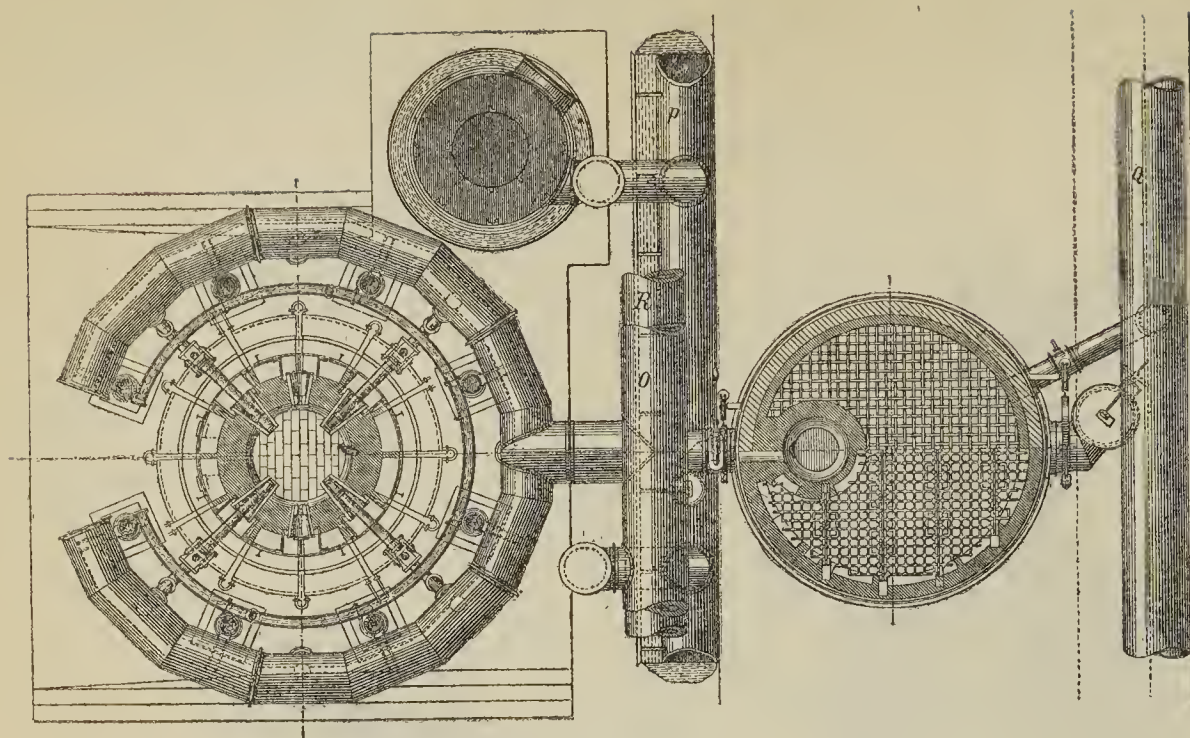
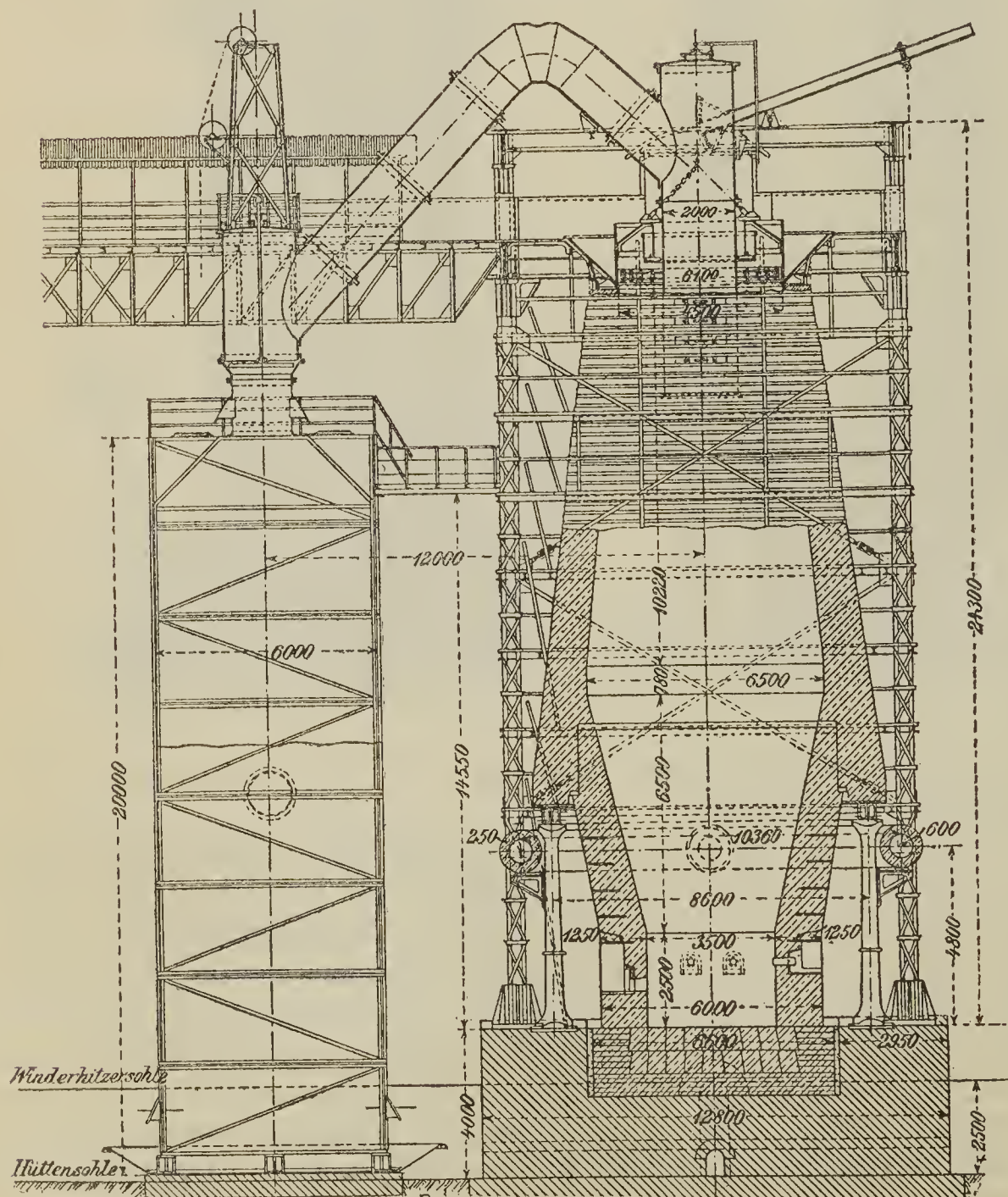


Fig. 158.



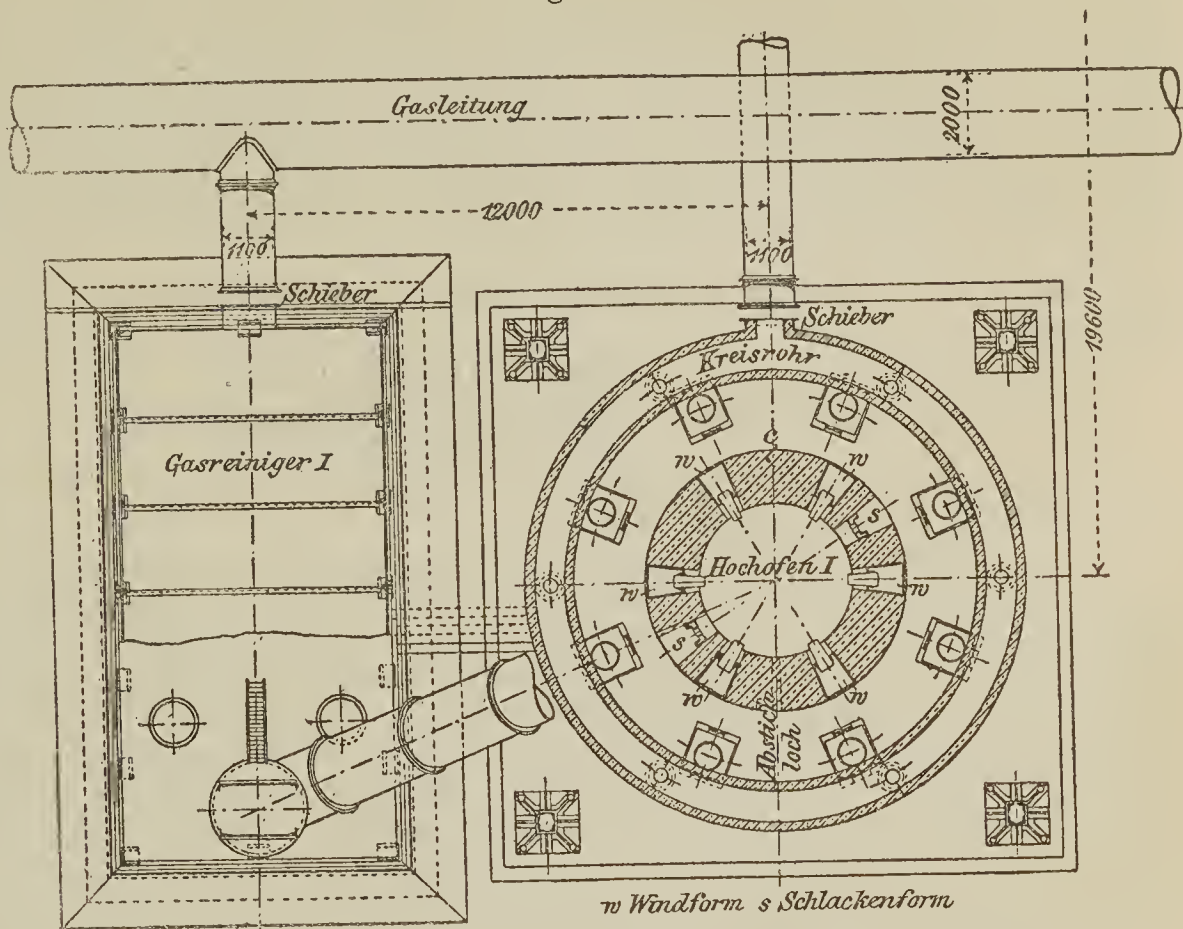
Neuere
wird das Hoc
gestell auch
mit Kokszie
ausgesetzt(J.
248; 1891,
1892, 169;
227).

Man heerst den Ofen indem man dessen Boden anzündet und auf den Brei bringt, bis der ganze St mit glühenden Koks gefüllt. Zu gleichen setzt man die bläse in Thätigkeit und trägt schichtweise Erze und Koks ein. In der Maasse, als die Koks verbrannt und Erze und Schlacke sinken die Stäben allmählich herab. Bei normalen Gasen des Hochofens sinken die Erze rasch herabsinken den Schacht. In oberen Räumen Feuchtigkeit tiefer das Eiswasser und tiefer ihren hohen Gehalt an Siliciumsäure vor. Bei geringen Gasen Gänge muß die Temperatur aufsteigend die Verbrennungsspannung hinreichen, um zu bewirken

eht auf Kosten des beigeschichteten Brennstoffes geschehen. Die so vorberei-
 erze treten etwa auf halber Schachthöhe in den Reductionsraum. In diesem soll
 Temperatur nicht höher steigen, als es zu der Reduction der Metalloxyde erforder-
 t; die Re-

Fig. 159.

soll nur
 die auf-
 den Gase
 werden.
 Arbeit wird
 vortheil-
 erzielt, je
 die Gase die
 durchdringen
 ; dann wer-
 e bis zum
 reducirt und
 ammartig,
 ass eine Ver-
 ; einzelner
 nen eintritt,
 e unteren
 und Gestell-
 einrücken.
 vorbereitet
 die Erze in
 ohlungs-



treten und durch den in den Gasen enthaltenen Kohlenstoff gekohlt werden.
 ag dann in den obersten Theilen der Rast vor sich gehen; erst in den untersten
 teilen soll die Temperatur so hoch steigen, dass die Kalksteinzuschläge ihre CO_2
 ein. Die Bildung der Schlacke soll erst in der unteren Rastregion beginnen
 die eigentliche Schmelzung der Beschickung, d. h. die Trennung des Metalls von
 licaten soll sich erst in den Gestellräumen über den Formen bewerkstelligen.
 und bis in die untersten Stellen des Rast hinein soll dann auch die eigentliche,
 schmelzhitze ergänzende Verbrennung der Kokes stattfinden. Das geschmolzene
 sammelt sich am Boden des Gestelles an; auf dem Eisen schwimmen die ge-
 rzenen Schlacken, welche man abfließen lässt. Das flüssige Eisen wird durch
 instossen der Verstopfung der Abstichöffnung zeitweilig abgestochen, wobei es
 einen schon vorher im Sande vor dem Ofen gemachten Ablassgraben nach den
 en geleitet wird. Während des Abstechens sind die Gebläse in Ruhe.

Für die Baukosten einer neuen Hochofenanlage in Rheinland und Westfalen
 nach Lürmann folgende Verhältnisse maassgebend sein. Für 1 t Roheisen werden
 Erze mit einem Ausbringen von 45 Proc., mit einem Zuschlag von 40 Proc. oder 880 k
 ein, zusammen also 3080 k Möller gebraucht; das Ausbringen aus dem Möller beträgt
 40 Proc.; der Koksverbrauch 1000 k; so dass auf 100 k Koks 308 k Möller kommen. Die
 tungen genügen zur Erzeugung von 300 t Roheisen täglich. Die Anlage besteht aus
 Hochöfen von 21 m Höhe, 6 m Weite im Kohlensack, 3,3 m im Gestell und 4,5 m an der
 Die Hochöfen sollen mit besonderem schmiedeisernen Gerüst, zur Unterstützung der
 des Gasfangs und der Gasableitung versehen werden. Jeder Hochofen soll eine ganz in
 ausgeführte Giesshalle von 400 qm Grundfläche bekommen. Für die zwei Hochöfen sollen
 2erne Winderhitzer von 20 m Höhe bis zur Spitze der Kuppel und von 6 m Weite gebaut
 ; ein zugehöriger Schornstein wird 60 m Höhe und 2,5 m obere lichte Weite bekommen.
 Ofen enthält einen besonderen Förderthurm aus Eisen mit einer Aufzugmaschine. Für

die Anlage sind Vorrathsräume für Eisensteine, Kalksteine und Koks vorgesehen, in welchen ankommenden Eisenbahnwagen direct entladen werden können. Aus diesen Vorrathsräumen können die Materialien in die Gichtwagen ohne Aufwendung besonderer Arbeitskraft abgenommen werden. Diese Vorrathsräume sind 200 m lang, 20 m breit, 10 m hoch und enthalten 25 Räume von 650 cbm oder mindestens 975 t Inhalt, so dass im Ganzen 16 250 cbm oder mindestens 24 375 t Materialien in Abzugshöhe der Gichtwagen gelagert werden können. Drei Gasmaschinen sollen den nöthigen Wind liefern, und 30 Cornwallkessel mit je 100 qm Heizfläche würden, mit Hochofengasen geheizt, den zum Betriebe aller Maschinen nöthigen Dampf erzeugen. Eine solche Hochofenanlage würde 1 800 000 Mk. Baukosten veranlassen. Bei der täglichen Erzeugung von 300 t Roheisen für die Gesamtanlage würde also die Einheitszahl der Kosten auf die t 6000 Mk. betragen (J. 1887, 315). Jeder Winderhitzer kostet also in Rheinland und Westfalen 30 500 Mk. und auf 1 t täglicher Erzeugung kommen nur 750 Mk. für den Erhitzer.

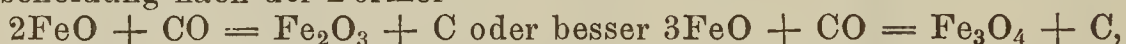
Nach Särnström (J. 1893) wird Kohlenoxyd durch Eisenschwamm bei etwa 400° zerlegt nach



Schwammförmiges Mangan zerlegt bei 400° Kohlenoxyd nach



Bei sehr hohen Temperaturen ist die Reaction umgekehrt. Im Hochofen erfolgt die Kohlenstoffabscheidung nach der Formel



da metallisches Eisen in diesem Theile des Hochofens noch nicht vorhanden sein kann. Kohlenstoffausscheidung in den Hochofensteinen veranlasst deren Zerstörung. Sie wird durch eingeleitet, dass der verwendete Thon Schwefelkies enthielt, welcher beim Brennen Scharmottesteine nicht vollständig verschlackte, so dass ein Rest des Schwefelkieses, des Kohlenoxyds, Eisenoxydoxyduls zurückblieb. Diese Reste des Schwefelkieses geben die Veranlassung zu der Zerstörung der feuerfesten Steine in den Hochofenschächten durch den Kohlenstoff, welcher sich auf denselben aus den Hochofengasen ausscheidet. Kohlenoxyd zerfällt in Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffe, wenn das Kohlenoxyd, bei einer Temperatur von 300 bis 400°, mit Eisenoxyd oder Eisenoxydul, oder metallischem Eisen in Berührung kommt. Diese Zersetzung des Kohlenoxyds durch Eisenoxyd und metallisches Eisen ist nur an die Gegenwart dieser Stoffe, nicht an die Zeit gebunden. Wenn deshalb diese Stoffe bei der passenden Temperatur zusammentreffen, dann findet eine Ausscheidung von Kohlenstoff statt, und diese dauert so lange, als die Stoffe und die Temperatur vorhanden sind, unter Umständen also jahrelang. Der ausgeschiedene Kohlenstoff umgibt zunächst die seine Ausscheidung veranlassenden eisenhaltigen Theile der Steine in einer dünnen Schicht. Diese Schicht wird in dem Maasse dicker, als sich fernerer Kohlenstoff auf den eisenhaltigen Theilchen abscheidet. Der ausgeschiedene Kohlenstoff nimmt dabei Platz ein, unbekümmert um die Kräfte, welche ihn daran zu hindern suchen. Die Kräfte sind im vorliegenden Falle die Festigkeit und das Gewicht der feuerfesten Steine. Der ausgeschiedene Kohlenstoff wächst an und zersprengt in dem Maasse, wie er sich ausscheidet, das Gestein des feuerfesten Steines (J. 1898, 136).

Wärmeverhältnisse des Hochofenbetriebes¹⁾. Nach Dürreman kann man beim Hochofenbetriebe nicht an eine Vertheilung der Wärme auf einzelne Theile des Hochofens denken. Die Beschickung drückt sich nach der Achse der Schmelze aus, so dass die Gasströme nach dem Rande, so dass hier die Reactionen rascher vor sich gehen als in der Mitte. Wärme wird verbraucht

1. Zur Wasserverdampfung und für die abziehenden Gase. Die Gasprobe wird erst da zu nehmen, wo die Gase bereits gemischt sind (vgl. J. 1882, 57). Für das verdampfte Wasser genügt es nicht 637 w zu rechnen, vielmehr

$$W = 606,5 + 0,305(100) + 0,48(t - 100).$$

Für die übrigen Gase ist die Berechnung in bekannter Weise (S. 57) auszuführen. Die Menge des Gichtstaubes liegen noch wenig zuverlässige Angaben vor. Man wird leicht zu grossen Fehler begehen, wenn man als spec. Wärme die für poröse feuerfeste Steine festgesetzte Ziffer, welche ungefähr = 0,22 beträgt, einsetzt und mit der Gastemperatur und der Staubmenge multiplicirt. Für 5 Proc. Staub, also 50 k für die t und 100° Gastemperatur würde die Wärmemenge schon $50 \times 400 \times 0,22 = 4400$ w für die t Roheisenproduktion betragen.

1) J. 1882, 43, 59 u. 69; 1883, 79; 1884, 69; 1885, 28; 1886, 54 u. 64; 1889, 215; 1892, 268; 1894, 154; 1894, 169.

en. Für heissen Gang, also 10 Proc. Staub und 600° Gastemperatur ergeben sich $100 \times 0,22 = 13\,200$ w.

Die Kohlensäureentwicklung aus den Carbonaten der Erze und der Zuckersandstein absorbiert eine ganz erhebliche Wärmemenge. Bei sehr hohen Kalkzusätzen, wie sie bei der Herstellung von Giessereiroheisen gegeben zu werden pflegen, reicht wahrscheinlich die Kohlensäureentwicklung bis in den Bereich des eigentlichen Schmelzens herunter und in vielleicht die letzten Spuren des flüchtigen Bestandtheiles der Carbonate durch die in der Schlackenbildung bereits thätige Kieselsäure beseitigt. Rückt durch irgend welche Störung der Zersetzung herunter, sinken die Zonen gleicher Temperaturen nach dem Boden zu, so können sich innerhalb der Schmelzzone gefährliche Ansammlungen unzersetzter Carbonate bilden, welche zu ernstesten Versetzungen führen. Nach Favre und Silbermann sind 373,5 w für 1 k Carbonat erforderlich. Wenn 1 k Carbonat zu seiner Zerlegung 353,5 w gebraucht, so sind 373,5 w auch für die 0,44 Th. Kohlensäure oder die 0,56 Th. Kalk als Zerlegungswärme zu rechnen. Daraus entstehen für je 1 k Kalk oder Kohlensäure die Wärmemenge: $(100 \times 373,5) : 56$, beziehungsweise $(100 \times 373,5) : 44$. Kalkstein, der gebrannt wird, soll, absorbiert 373,5 w. Damit diese Absorption eine dauernde und vollständige sei, muss vorausgesetzt werden, dass der Kalkstein sich bis zur Vollendung des Brennens in einer Temperatur befinde, welche der Aufnahme jener Wärmemenge durch den Kalk entspricht. Diese Temperatur dürfte sich ungefähr ausdrücken durch die Gleichung: $373,5 : (1 \times 0,21)$

unter der stillschweigenden Voraussetzung, dass den Zersetzungsproducten eine Wärmemenge von 373,5 w verblieben sei, wurde eine Beziehung $373,5 : (0,56 \times 0,22 + 0,44 \times 0,216) = 1700^{\circ}$ aufgestellt. Dem gebrannten Kalk wurde eine Wärmecapacität von 0,21824 gegeben, da man es doch dabei mit einem porösen Product zu thun hat. Dürre meint, dass die Austreibung der Kohlensäure im Hochofen, wenn sie auch bei 800° beginnt, zu ihrem völligen Abschluss einer Temperatur von etwa 1700° bedarf, und dass in Folge dessen die vollständige Zersetzung des Carbonates in der Zone blendendster Weissglut stattfinden wird. Die Temperaturen der Gasströme in der Schmelzsäule sehr verschiedene sind, so dürfte die Temperatur der kohlen-sauren Salze der Beschickung höchst wahrscheinlich ziemlich weit an die Zone herabreichen, besonders bei den in der Mitte der Säule herabsinkenden Beschickungen. — Durch Verwendung von gebranntem Kalk statt Kalkstein im Hochofen wird Brennstoff gespart (vgl. S. 164).

Reductions Vorgänge. Von den Eisenverbindungen ist das Magnetoxyd Fe_2O_3 die leichtesten. Hierfür muss eine Reductionswärme von nur 1648 w statt der von Gruner für Eisennoxid in Anschlag gebrachten 1887 w (Mittelwerth) benutzt werden; der Wärmeaufwand für die Eiseneinheit jedenfalls geringer. Für die Einheit Sauerstoff ist der von Gruner für Eisenoxyd gesetzte Wärmeaufwand in der Eisenreduction, d. h. 4403 w immer der gleiche und es genügt nur eben verschiedene Einheiten Sauerstoff in die Berechnung eingeführt werden. Ist die Reductionswärme auch in nicht zu weite Grenzen, 1648 bis 1887 w für 1 k Eisen, so treten aber, die Reductionserscheinung erschwerend, die Zersetzungswärmen des Eisencarbonates und des Eisensilicates auf. Die Zersetzungswärme des Eisencarbonates bei der Zersetzung in Kohlensäure und Eisenoxydul (von dem die Hälfte sich zu Eisenoxyd weiter oxydiren muss) ist nicht gemessen worden. Dürre setzt dafür den Werth für Calciumcarbonat an, das Silicat ist wichtiger, da doch immer erhebliche Antheile an Schlacken (Puddel- und Guss-schlacken) zur Verhüttung gelangen. Auch für die Verbindungswärme von Eisenoxydul und Kieselsäure existiren genaue Messungen nicht (vgl. J. 1885, 205; 1897, 186). Holander nimmt 310 w als Verbindungswärme für Eisenoxydul und Kieselsäure an. Bei Roheisen (von 95,5 Proc. Fe-Gehalt) kämen dann $0,955 \times 310$ oder 296 w zum Verbleiben bei der Silicatzersetzung ausser der Reductionswärme des freigewordenen Oxyduls (nach Favre und Silbermann = 1352 w). Die Summe $1352 + 296 = 1648$ w fällt genau zusammen mit der Reductionswärme 1648 w des Magnetoxys, so dass ein reines Oxydulsilicat mit Magnetoxyd ungefähr gleich reducirt zu sein scheinen. Das Eisenoxydulsilicat gilt gemeinen als schwer reducirt, wenn auch als leicht flüssig, und da es noch gewöhnlich in grossen Mengen von Magnetoxyd gelöst zu halten pflegt, so ist seine Reductibilität allerdings sehr grosse anzusprechen. — Für die Manganverbindungen sind entsprechend die Zersetzungswärmen der Chloride vorläufig für $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 11/8 \times 1648 = 2264$ w, für Mn_2O_3 1887 = 2595 w zu setzen, für Schwefel aus Schwefelsäure 3226 w, für Phosphor aus Phosphorsäure (P_2O_5) 5747, aus $\text{H}_3\text{PO}_4 = 9662$ w. Ob der kleinere Werth richtig ist, muss noch festgestellt bleiben und nur der Umstand, dass auch die Verbindungswärme des Phosphors sowie die durch Bindung von Kalk und Magnesia an die Schlacke etwa freiwerdende Wärme nicht berechnet werden kann, lässt den Gebrauch, 5747 w statt 9662 w in Anschlag zu setzen, weniger bedenklich erscheinen. — Ferner berechnet man die Reductionswärme mit der

Verbrennungswärme des Siliciums 7830 w, bezogen auf den Siliciumgehalt des Roheisens. Die Reductionswärme von Erden und alkalischen Erden kommt nicht in Betracht.

4. Schmelzwärme des Roheisens. Grüner hat Mittelwerthe zur praktischen Nutzung bei der Hochofenstatistik aufgestellt, die anzuwenden sind, wenn nicht direct calorimetrische Messungen gleichzeitig am Eisen, an der Schlacke, an dem warmen Wind und an den abziehenden Gasen gemacht werden. Diese Mittelwerthe sind: 300 w für das graue Roheisen und 275 w für das weisse Roheisen, wovon etwa 25 w bei dem grauen, 35 w bei dem weissen Roheisen latent angesehen werden können.

5. Schmelzwärme der Schlacken¹⁾. Die umfassendsten Versuche hierüber hat Akermann (J. 1886, 65) ausgeführt. Er fand für Hochofenschlacke 340 bis 410 w. In der Hochofen selbst ermittelte Wärmemenge wird stets grösser sein als die an einer umgeschmolzenen Schlacke gefundene, denn ausser der eigentlichen Schmelzwärme wird die aus dem Hochofen fließende Schlacke noch die Summe der verschiedenen Verbindungs- und Zersetzungswärmen enthalten, während bei der Messung der Wärme in einer umgeschmolzenen Schlacke nur die blosse Schmelzwärme in Frage kommt. Man kann daher für Schlacken beim Erhitzen auf graues Roheisen 500 w, beim Betrieb auf weisses Roheisen 450 w ansetzen.

6. Zersetzung der Luftfeuchtigkeit. Der Einfluss nebligen oder nassen Wetters auf den Gang und die Betriebsergebnisse der Hochöfen ist jedem Praktiker hinlänglich bekannt und zeigt, wie gerechtfertigt die Rücksichtnahme auf den Wassergehalt der Luft ist (vgl. J. 1880, 20).

7. Kühlwasser und Kühlluftwärme. Während Einige diese Wärme unter die Verluste, d. h. in die Differenz der Summe der Posten 1 bis 6 und der ganzen Wärmeeinwirkung einschlossen, haben einzelne Beobachter versucht, die an Kühlwasser und Kühlluft übergegangenen Wärmemengen zu bestimmen.

8. Verluste. Man soll die durch das Constructionsmaterial des Ofens gleichmässig wandernde und an die Luft übergehende Wärmemenge nicht vollständig als Verlust bezeichnen, da die inneren Ofenwände doch nothgedrungen die Temperatur des darin vor sich gehenden Processes, specieller der betreffenden Ofenzone haben müssen, falls nicht Störungen durch rasche Veränderungen der Innentemperaturen eintreten sollen²⁾. —

Der Brennstoffverbrauch beim Hochofenprocess hängt wesentlich von der Reducirbarkeit der Erze ab. Versuche von Akermann und Särnström (J. 1886, 1897, 186) ergaben, dass Eisenoxyd durch Kohlenoxyd zu Magnetit reducirt wird. Schmelzt man bei 450° das Kohlenoxyd mit mindestens 20 Th. Kohlensäure gemengt sein und wirkt doch auf das Oxyd reducirend; geht man auf 900°, so verliert das Oxyd sogar in kohlenoxydgasiger Kohlensäure Sauerstoff. Um dem Magnetite bei 850° Sauerstoff zu entziehen, darf das Gasgemisch über 3 Vol. Kohlensäure enthalten; soll dies aber bei 300 bis 350° geschehen, so darf die Kohlensäure nicht 2 Th. übersteigen. Um endlich Oxydul zu erzielen, darf auf 1 Th. Kohlenoxyd mehr wie 0,5 Th. Kohlensäure im Gasgemenge vorkommen. (J. 1890, 278.)

Hieraus lässt sich nun der geringste Kohlenbedarf eines Hochofens berechnen, wenn es möglich wäre, die Erzreduction ausschliesslich mit Kohlenoxyd auszuführen. Nach der Formel $3\text{CO} + \text{FeO} = 2\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{Fe}$ müssen für jedes Atom Eisen wenigstens 3 Th. Kohlenoxyd vorhanden sein. Befindet sich das Erz weiter oben im Ofen im Oxydationsstadium des Magnetits, so dürfen nach der Formel: $9\text{CO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 = 5\text{CO} + 4\text{CO}_2 + 3\text{Fe}$ 5 Th. Kohlenoxyd von höchstens 4 Th. Kohlensäure begleitet sein, während dieselben 5 Th. Kohlenoxyd, soweit die Reduction von Magnetit abhing, doch von mindestens 10 Th. Kohlenoxyd hätten begleitet sein können. Bestand das Erz von Anfang an aus Oxyd, so bedeutet die Gleichung $6\text{CO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{CO} + 3\text{CO}_2 + 2\text{Fe}$, dass die entweichenden Gase, wenn die Endreaction mit Kohlenoxyd erreicht werden soll, mindestens gleiche Raumtheile Kohlenoxyd und Kohlensäure enthalten müssen, während Oxyd sich zu Magnetit reduciren lässt mit 20fachem Kohlensäuregehalte. Daraus ergibt sich, wie ungeheuer die mit der Reduction verbundenen Schwierigkeiten mit den abnehmenden Oxydationsgraden des Eisens wachsen und die Endreduction des Oxyduls vielmehr Kohlenoxyd braucht, als zur theilweisen Reduction höherer Oxydationsstufen nöthig ist. Für alleinige Erzreduction mittels Kohlenoxyd bedarf somit auf 1 k Eisen durch den Gebläsewind wenigstens $3\text{C}:\text{Fe} = 0,643$ k Kohlenstoff verbraucht werden. Berücksichtigt man noch die vom Roheisen aufgenommenen 4 Proc. Kohlenstoff, erhält man 0,657 k Kohlenstoff. War das Erz reiner Magnetit, so wurde für je 1 k nicht reducirbaren Kohlenstoff höchstens:

$$(3 \times 56 + 4 \times 16) : [(9 \times 12) \times (3 \times 12 + 0,04 \times 56) : (3 \times 12)] = 2,03 \text{ k}$$

1) J. 1886, 65; 1889, 195; 1890, 242.

2) Theorie des Hochofens vgl. auch J. 1872, 14; 1876, 44; 1878, 26; 1879, 20, 31; 1880, 20; 1882, 46, 59 u. 73; 1883, 53 u. 69; 1884, 55 u. 67; 1886, 84; 1887, 237 u. 313; 1889, 259, 268 u. 270.

magnetit aufgegeben; dann wäre der Gehalt der abziehenden Gase an Kohlensäure und Oxyd dem Volumen nach 0,80 und dem Gewichte nach 1,26. War das Erz aber reines Eisen, so hätte man:

$$2 \times 56 + 3 \times 16) : [(6 \times 12) \times (3 \times 12 + 0,04 \times 56) : (3 \times 12)] = 2,10 \text{ k}$$

und die Gasmischung 1,00 bez. 1,57.

Um damit die Reduction nur durch Kohlenoxyd erfolgen, so müssen mit der Gebläseluft mindestens 64,3 k Kohlenstoff auf 100 k reducirtes Eisen verbrannt werden. Nun ist diese Menge in den Hochöfen oft bedeutend geringer, während die Gase nicht an Oxyd reicher sind. Es folgt, dass die Erzreduction im Hochofen nicht bloss durch Kohlenoxyd erfolgt, sondern auch durch Kohlenstoff. Die Furcht vor Wärmeverlusten bei der Kohlenstoffreduction gegen Oxydreduction hat zu Wege gebracht, dass der Kohlenverbrauch jetzt in jenem Falle grösser ist, wie er bei der Oxydreduction nie hätte sein können. Die verlorene Wärme ist nicht durch heissere Gebläseluft zu ersetzen, wodurch das Roheisen wieder an Kohlenstoff und durch die Ueberhitzung an den Formen auch an Silicium reicher wird. Der Brennstoffverbrauch ist in vielen Fällen kaum weiter zu vermindern. Nur durch sehr reichliche Gebläseluft mit gleichzeitiger Zuführung von Kohlenoxyd könnte noch Brennstoff erspart werden, dabei müsste dieses Gas aber noch billiger wie im Hochofen selbst darstellbar sein. Das ist aber nicht, wie Bell will, mit Wasserstoffgas gemengt sein; denn dieses beansprucht hauptsächlich die Reduction durch Kohlenstoff, welcher die Oxydgaszuführung gerade nicht wirken würde.

Nach Weddington (J. 1892) gehen durch Leitung und Strahlung des Mauerwerks u. s. w. 16 Proc. der Gesamtwärme verloren.

Nachstehende Berechnung zeigt z. B. die durchschnittlich für das Schmelzen von Roheisen in Holzkohlenöfen erforderliche Wärme. Daneben zum Vergleiche die entsprechenden Werthe, welche den Wärmeverbrauch beim Schmelzen von Kokseisen für 100 k ausdrücken:

Wärmebedarf für	Schwedische Holzkohlenöfen	Cleveland- Koksöfen
Aufnahme der Feuchtigkeit des Brennstoffes	8 155 w	1 620 w
Reduction des Eisens aus dem Erze	158 805	165 540
Oxydation des reducirtes Eisens mit Kohlenstoff	9 600	7 200
Freisetzung der Kohlensäure aus dem Kalkstein	7 105	20 065
Verbindung derselben durch Kohlenstoff	7 360	20 800
Erwärmung der Feuchtigkeit des Windes	6 800	12 220
Erwärmung von Phosphorsäure und Kieselsäure	2 610	20 870
Erwärmung des Roheisens	33 000	33 000
Erwärmung der Schlacke	41 350	72 600
Wärme, die durch das Mauerwerk entweichende Wärme, geschätzt auf	12 717	18 290
Wärmeverlust durch Kühlwasser	5 545	9 090
Vermeidung von Wärme in den Gichtgasen	34 565	37 710
Gesamter Wärmebedarf	327 610	419 005
Wärmeverbrauch, berechnet nach Zusammensetzung, Gewicht und Temperatur des Brennmaterials, der Gichtgase und des Windes	318 175 w	423 860 w

Es ist danach volle 30 Proc. mehr Wärme für das Schmelzen von Cleveland-Eisen als für die Reduktion von Hämatit und Magnetit Schwedens erforderlich. Der Materialverbrauch u. dgl. für das Schmelzen von Roheisen war folgender:

	In Schweden	In Cleveland
Brennstoff	97,4 k	102,0 k
Kalkstein	19,2	46,9
Erz	197,8	234,7
Temperatur des Windes	211°	563°
„ der Gichtgase	289	262

Es ist bekanntlich, dass das Erz die Quelle des Sauerstoffes, welcher das Kohlenoxyd in Kohlensäure überführt. Ausser der so gebildeten Kohlensäure wird eine gewisse Menge vom Kalksteine abgegeben und eine weitere Menge durch die Dissociation des Kohlenoxydes, indem 2 Aeq. Kohlenoxyd innerhalb der Poren des in der Reduction begriffenen Erzes in Kohlensäure und

Kohlenstoff zerlegt werden. Sobald aber die Kohlensäure ein gewisses Verhältniss überschreitet, so tritt, falls die Temperatur und andere Umstände günstig sind, eine der eben erwähnten entgegengesetzte Reaction ein: sie bildet mit vom Brennstoff geliefertem Kohlenstoffe ein Kohlenoxyd. —

Durch grosse Production zeichnen sich die Hochöfen der Ilseder Hütte bei Peißenberg aus, welche im J. 1898 bei etwa 380 cbm Rauminhalt folgende Eisenmengen lieferten:

				oder für den Tag
mit Hochöfen 1 in 310 Tagen	55 616 240 k			179 407 k
" " 2 " 365 "	74 474 060			204 038
" " 3 " 365 "	75 249 940			206 164
" " 4 " 58 "	10 902 110			187 967
Zusammen in 1098 Tagen	216 242 350 k			196 172 k

Dagegen wurden erzeugt: 1897 in 3 Hochöfen 204 405 050 k oder 187 872 k für den Tag, 1899 Januar und Februar in 3 Oefen 36 980 000 k oder 208 927 k für den Ofentag. Die Hochöfen verbrauchten 613 754 t Erze und Schlacken, 213 511 t Koks, keine Heizkohle, Kalkstein, oder auf 1000 k Eisen 2838 k Erz mit 35,23 Proc. Ausbringen und 987 k Koks. Das Roheisen hat etwa folgende Zusammensetzung:

Eisen	91,70 Proc.
Mangan	2,05
Phosphor	2,65
Schwefel	0,05
Silicium	0,20
Kohlenstoff	3,35

Die dabei fallende Hochhofenschlacke, deren Gewicht etwa 75 Proc. des Roheisens beträgt, wird als bewährtes Wegebaumaterial verwandt und hat einen chemischen Bestand von:

Kieselsäure	32,02 Proc.
Phosphorsäure	0,67
Thonerde	11,22
Eisenoxydul	1,67
Manganoxydul	6,97
Kalk	40,16
Magnesia	3,01
Schwefelcalcium	3,71

In dem Hochofen Raivola (Finnland) werden nach Kulibin Sumpferze folgende Zusammensetzung verblasen: 55,30 Proc. Eisenoxyd, 5,67 Proc. Manganoxydul, 11,83 Proc. Kieselsäure, 1,00 Proc. Kalk, 0,21 Proc. Magnesia, 5,07 Proc. Thonerde, 20,05 Proc. Phosphorsäure, 0,70 Proc. Phosphorsäure und 0,12 Proc. Schwefelsäure. Der Kalkstein enthält: 12,38 Proc. Kieselsäure, 6,527 Proc. Thonerde und Eisenoxyd, 39,500 Proc. Kalk, 4,015 Proc. Magnesia, 37,355 Proc. Kohlensäure und Wasser. Auf 40 Th. Erz wurde 1 Th. Kalkstein zugesetzt. Holz und Holzkohlen als Brennstoff. Das erblasene Roheisen enthielt:

	grau	hellgrau	weiss
Kohlenstoff	0,993 Proc.	1,660 Proc.	2,168 Proc.
Graphit	2,685	1,560	0,500
Silicium	0,945	0,520	0,384
Mangan	1,200	1,530	0,233
Phosphor	0,652	0,630	1,368
Schwefel	Spur	0,025	0,010
Eisen	92,609	97,425	95,426

Die entsprechenden Schlacken hatten folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	54,67 Proc.	49,90 Proc.	49,70 Proc.
Thonerde	14,43	9,21	7,04
Eisenoxydul	1,29	5,05	6,77
Manganoxydul	22,42	25,38	21,03
Kalk	7,27	8,00	13,16
Magnesia	Spur	0,95	1,46
Phosphorsäure	Spur	Spur	0,31

Gasanalysen¹⁾ lieferten folgende Volumprocente :

Unter der Gicht	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Stickstoff	Wasserstoff	Methan
0,6 m	11,92	27,03	47,22	11,41	2,42
1,1 "	12,50	26,08	55,94	5,48	—
2,1 "	8,50	33,90	57,59	—	—
3,1 "	9,00	37,68	53,32	—	—
4,2 "	2,93	38,23	58,84	—	—
in Tümpel	0,75	4,65	—	—	—
in Formen	2,05	11,85	—	—	—
in Brennungsfocus	8,25	37,45	54,38	—	—

Nach Analysen von Vloten (J. 1893) wird der Sauerstoff des Windes auch beim Betrieb erhitzter Luft zunächst zur Bildung von Kohlensäure völlig verbraucht, ehe Kohlen- teilt; Sauerstoff und Kohlenoxyd finden sich nur in wenigen Proben zusammen und in geringen Mengen; dieses Zusammenvorkommen erklärt sich aber leicht dadurch, Windpressung mit den Hieben der Gebläsemaschine fortwährend kleine Schwankungen dass, wenn in dem einen Augenblick der Sauerstoff vorwiegt, er im nächsten fehlt. Gase der Cleveland-Hochöfen, namentlich derjenigen von 23 bis 24 m Höhe, sind einer gewissen Höhe wegen der geringen in ihnen enthaltenen Menge von Kohlensäure swerth. Die folgenden Beispiele beleuchten diese Behauptung für einen Ofen von Fassungsraum:

Unterhalb der Gicht	Nr. I		Nr. II	
	CO ₂	CO	CO ₂	CO
5 m	2,22	34,08	2,25	33,31
6 "	0,67	35,11	0,73	34,84
12 "	1,09	34,96	1,00	35,08
16 "	1,51	35,24	—	—
20 "	0,50	35,92	0,49	36,03
21,5 "	0,00	36,63	0,00	37,60
An den Düsen	0,81	37,70	0,73	37,86

Der Holzkohlen-Hochofen von 15,95 m Höhe und 101 cbm Inhalt ergab dagegen im mitt von 2 Beobachtungen:

3,4 m unterhalb der Gicht	16,39 CO ₂	13,11 CO
5,2 "	17,80	10,89
7,0 "	9,60	21,59
8,2 "	2,68	30,66
10,4 "	11,60	20,06

Nach Bell (1889) hatten die Hochofengase in verschiedenen Tiefen entnommen e Zusammensetzung:

Gas- leitung	1,1 m	3,0 m	4,9 m	6,9 m	8,8 m	10,7 m	12,7 m	20,1 m
g Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
16,05	11,71	10,03	8,17	6,12	—	—	0,72	3,01
27,35	29,71	31,39	31,40	32,79	35,27	36,00	36,02	39,47
0,12	0,10	0,07	0,14	0,28	0,10	0,11	0,08	0,14
56,48	58,48	58,51	60,29	60,81	64,63	63,89	63,18	57,38

Hochofengase : vgl. J. 1887, 318 ; 1888, 133 ; 1889, 207 ; 1890, 268.

Ein rheinisches Hüttenwerk lieferte Staub folgender Zusammensetzung (J. 1898):

SiO ₂	25,40
P ₂ O ₅	3,14
Al ₂ O ₃	9,55
CaO	14,35
MgO	2,12
Alkalien	15,85
Fe ₂ O ₃	9,46
Mn ₃ O ₄	4,96
ZnO	2,79
PbO	0,55
Cl	7,10
S	0,60
SO ₃	0
C, CO ₂ , H ₂ O	6,36

Verschiedene Flugstaubproben ¹⁾ hatten folgende Zusammensetzung:

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S
Gleiwitzer Hütte . .	12,28	12,58	6,15	5,87	9,50	0,31	25,51	13,73	17,72	3,94	0,2
Tarnowitzer Hütte .	—	—	—	—	—	—	35,65	10,64	15,55	4,21	—
Friedr. Wilhelmshütte	17,05	9,53	25,95	2,31	0,91	0,37	1,30	—	24,05	10,9	1,7
Cleveland	—	4,70	12,30	5,03	14,22	—	10,48	—	22,60	8,20	0,1

Ein Theil des in dem Flugstaub enthaltenen Bleies und Zinks wird in schließlichen Hütten gewonnen (J. 1888, 256; 1897, 197).

Beachtenswerth ist der Gehalt der Gase bez. des Staubes an Cyanverbindungen und Jod (J. 1895, 162).

Verwerthung der Hochofengase. Wie bereits auf S. 165 angegeben wird ein Theil der Hochofengase zum Heizen der Winderhitzer verwendet, der Rest zum Heizen der Dampfkessel. Meist werden einfache lange Cylinderkessel verwendet oder auch Doppelkessel (Fig. 160), wie beim Eisenwerk Kraft (S. 162). Im gewöhnlichen Betrieb mit Hochofengasen wird der Rost mit Platten oder Steinen auf $\frac{2}{3}$ zugedeckt und dann auf dem offenbleibenden mittleren Drittel ein schwaches Feuer von Kleinkoks oder Kokslösche unterhalten, damit die Hochofengase sich mit Sicherheit entzünden können. Hinter dem Rost liegen drei in Gitterwerk gestellte Mauern (Fig. 160). Diese haben den Zweck, den Gasen und der Verbrennungsluft ein Hinderniss zu bieten, an dem sie sich gründlich zu mischen haben. Diese Feuerung hat sich in Oberschlesien bestens bewährt. Mit den dortigen nassen

1) J. 1876, 40; 1877, 27; 1879, 20; 1880, 24; 1883, 85; 1884, 8 u. 28; 1886, 100 u. 255; 1890, 253 u. 264.

2) Nach der Ansicht von Berthelot (1869) bildet sich im Hochofen zunächst Acetylen C₂H₂, welches dann mit dem Stickstoff direct zu Cyankalium 2(CNK) zusammenkommt. Wie bedeutend die Erzeugung von Cyanmetallen bei den mit Steinkohlen betriebenen Hochofen sein mag, geht aus einer Arbeit von Bunsen und Playfair über den Process der Eisenerzeugung hervor, nach welcher in einem Hochofen täglich 112,5 k Cyankalium erzeugt werden. Nach Bell (J. 1882, 76; 1890, 281) fanden sich folgende Mengen von Kalium und Natrium in Verbindung mit Kohlensäure, Sauerstoff oder Cyan in 1 cbm der Gase eines österreichischen Kokshochofens von 495 cbm Fassungsraum und einer Höhe von 24,4 m, und nach der geschah die Prüfung der 2,44 m oberhalb der Formen entnommenen Gase an 6 auf folgenden Tagen:

	I	II	III	IV	V	VI	Durchschnitt
Kalium und Natrium .	46,49	30,17	33,15	21,09	31,65	11,83	29,1
Cyan	19,00	12,93	17,32	11,34	20,61	9,19	15,0

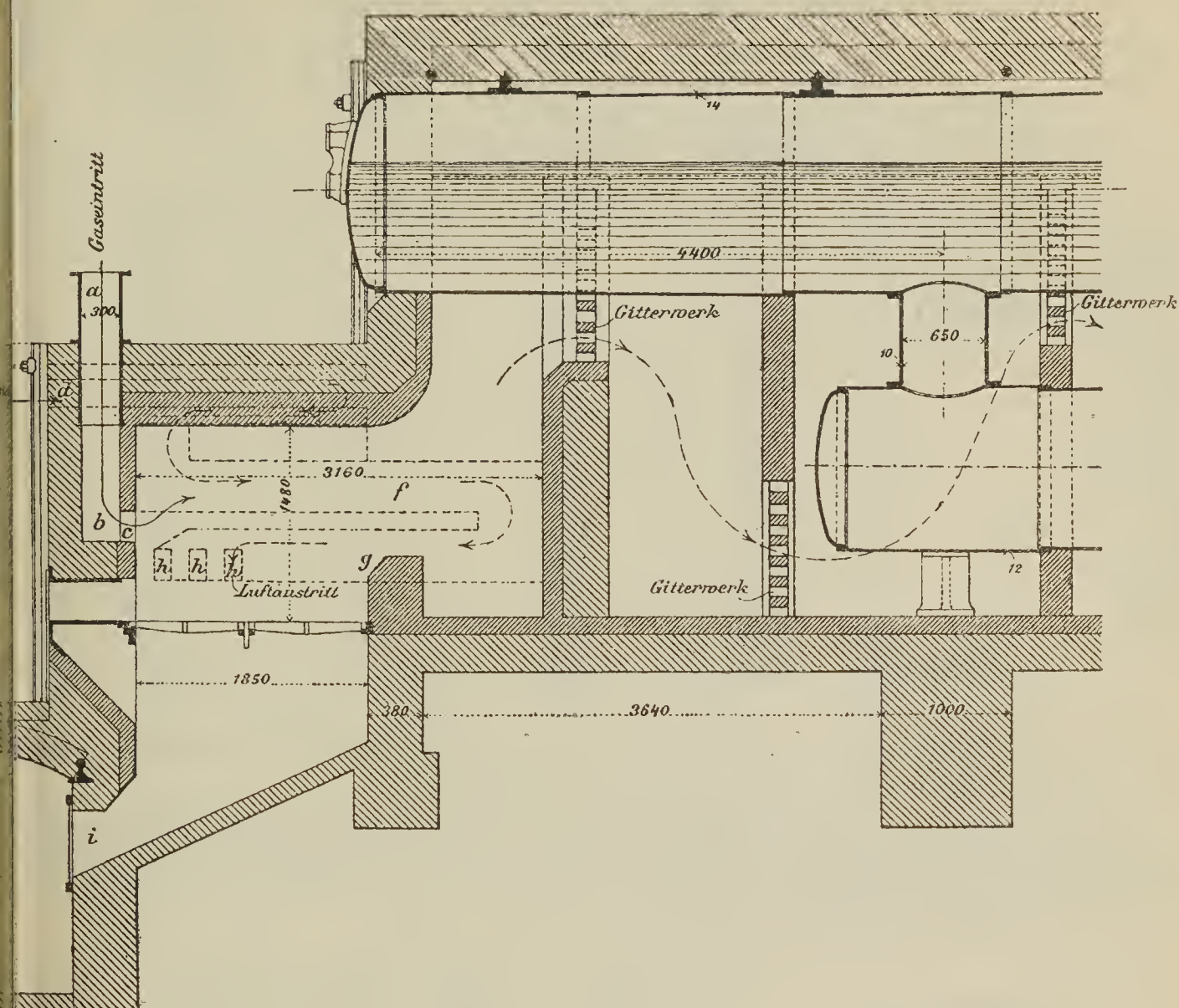
An demselben Tage erhielten dagegen die Gichtgase:

Kalium und Natrium .	11,20	15,30	6,68	5,89	4,29	—	9,0
Cyan	4,00	6,60	3,57	2,91	1,79	—	3,5

(Vgl. J. 1897, 198.)

wurden auf je 1 qm Heizfläche 19 l Wasser in der Stunde verdampft, wobei eine Speisetemperatur von 15° und der Dampf eine Spannung von $4\frac{1}{2}$ Atm.

Fig. 160.



Während die abgehenden Gase bei normalem Ofengang eine Temperatur von 380° und einen Sauerstoffüberschuss von nur 2 bis 3 Proc. und keine Spur von Kohlenoxyd (J. 1897, 196.)

gewaltiger Fortschritt ist die Verwendung der Hochofengase zum Betrieb der Dampfmaschinen¹⁾. Während in Seraing mit Dampfessel und Dampfmaschine stündlich 22 cbm Hochofengase erforderlich waren, gebraucht die Gaskraftmaschine nur 3,3 cbm, so dass Hochofenanlagen künftig bedeutende Kraftmengen abgeben können. Zur Beseitigung des Flugstaubes werden die Gase vielfach mit Wasser durch Streudüsen gewaschen. Besonders staubreich sind die Gase in Seraing; der Hochofengas enthält 20 Proc. Purple ore oder blue billy neben 80 Proc. spanischen Erzen, die Leitungen enthalten nicht so viel Staubsammler, wie auf neueren Werken anzutreffen sind. 13 500 k schwerer Staub werden täglich aus dem Betriebe von zwei Hochofen fortgeschafft, welche zusammen 300 t Roheisen erzeugen. Somit kommen auf 1 cbm Gas 10 g von diesem Staub, welcher hauptsächlich aus purple ore besteht, der 60 Proc. Eisen enthält und wieder in den Hochofen wandert. Ferner werden 3000 k Staub täglich durch die Reinigung der Leitungen und Wascher entfernt; diese Wascher geben somit 2,2 g auf 1 cbm Gas; folgende Zusammenstellung gibt einige Analysen verschiedener Staubsorten in Seraing:

¹⁾ J. 1897, 200; 1898, 138; 1899, Abschnitt Eisen.

	Die Proben sind genommen				
	aus der Leitung, welche zu den Kesseln führt; 20 m von den Hochöfen	aus der Leitung, welche zu den Kesseln führt; 60 m von den Hochöfen	aus dem ersten Zug unter den Kesseln	aus dem letzten Zug unter den Kesseln	aus Abhitz kurz v Eirn in Schon
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	P
Wasser	11,00	9,30	—	1,20	2
Unlöslicher Rückstand (Thonerde-Silicate) .	13,00	15,40	19,00	21,80	22
Eisen	33,85	20,45	19,15	8,05	10
Mangan	0,75	1,25	1,35	1,80	2
Kalk	9,10	13,20	17,40	18,75	17
Magnesia	0,90	1,10	1,60	1,60	1
Thonerde	9,50	15,20	12,30	18,55	17
Zink	1,50	4,40	5,10	6,20	9
Schwefelsäure	1,10	1,70	4,55	9,00	6
Schwefel	0,60	1,30	1,10	Spur	8
Chlor	Spur	0,30	Spur	0,24	6
Alkalien	3,50	6,70	9,30	8,70	4
Summe	84,80	90,30	90,85	95,89	94

Aus den Gasen schottischer Hochöfen, in denen Kohlen verwendet werden Theer und Ammoniak gewonnen (J. 1896, 133).

Schlacke ¹⁾. Die Beschaffenheit der Hochofenschlacke ist für das geübte des Hochofentechnikers ein wichtiges Merkmal für den Gang des Ofens bez. Beschaffenheit des erzielten Roheisens.

Weisses Roheisen der Hütte Eisenerz z. B. enthielt:

	I	II	III	IV	V
Kohlenstoff, geb.	3,431	3,338	3,594	3,556	3,725
Silicium	—	0,060	0,136	0,113	0,116
Mangan	1,312	1,095	1,382	0,948	0,695
Kupfer	Spuren	0,043	0,048	0,001	—
Schwefel	0,027	0,024	0,024	0,028	0,022
Phosphor	0,049	0,049	0,051	0,061	0,073

Die dazu gehörenden Schlacken enthielten:

	I	II	III	IV	V
Kieselsäure	37,35	39,90	41,40	41,90	42,85
Titansäure	—	—	0,08	—	—
Thonerde	7,05	6,90	5,81	5,65	12,37
Manganoxydul	11,67	11,01	12,35	13,06	11,99
Eisenoxydul	1,35	1,80	2,06	2,70	4,89
Kupfer	Spur	Spur	Spur	Spur	—
Kalk	27,03	25,95	22,76	22,63	16,98
Magnesia	14,09	12,31	13,77	12,07	9,02
Kali und Natron	1,35	0,95	0,87	1,81	1,57
Schwefelcalcium	0,37	0,66	0,56	0,31	0,40
Phosphorsäure	0,025	0,02	0,027	0,023	0,03

Das Hochofenwerk von Ougrée hatte auf der Ausstellung in Antwerpen folgende von Schlacken nebst den zugehörigen Eisensorten:

1) J. 1881, 14 u. 25; 1882, 34; 1883, 49; 1884, 33 u. 92; 1885, 3 u. 23; 1886, 81; 1887, 234, 279 u. 302; 1888, 162 u. 247; 1889, 213; 1892, 150; 1896, 183.

	Weisses Eisen	Spiegel	Spiegel-bessemer	Halbirtes Bessemer	Bessemer	Bessemer extra	Thomas	Giesserei-roheisen
en	—	—	grau, grob-körnig mit Spiegel	Spiegel mit Feinkorn	Kern grob-körnig, Rand feinkörnig	ausserge-wöhnlich starke Graphit-aus-scheidung	strahlig bis spiegelig mit grauen Punkten	stark grau
ff .	4,400	5,800	5,100	4,000	4,500	4,500	4,325	3,987
. .	0,409	0,503	1,127	1,121	2,463	2,845	0,807	1,307
. .	0,131	7,232	4,213	2,988	2,042	0,9 bis 0,4	1,820	0,407
. .	0,329	0,000	Spur	Spur	0,014	0,010	0,054	0,056
. .	1,528	0,892	0,223	0,093	0,060	0,048	2,344	0,117
en	dunkel-braun fest	hellgrün weiss zerfallen	hellgrau fest	hellgrau zerfallen	hell, voll-ständig zerfallen	voll-ständig zerfallen	—	grössten-theils zerfallen
re .	34,35	32,25	33,10	34,00	32,21	30,00	32,97	35,50
. .	14,66	11,17	10,33	9,79	11,57	12,34	12,44	8,72
. .	42,66	46,20	49,70	47,00	50,42	51,00	47,95	46,50
. .	2,00	2,02	1,34	3,30	1,37	2,34	1,37	3,20
kydul	0,92	5,07	2,04	2,32	0,85	0,30	2,26	1,58
dul .	3,30	0,60	0,67	0,65	0,76	1,05	1,47	1,16
. .	1,42	2,52	2,69	1,80	2,72	2,73	1,42	1,64
. .	0,14	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,08	0,02

stige Eisenanalysen¹⁾. Die in Luxemburg und Lothringen für den Markt her-
n 2 Thomas-Roheisensorten haben nachstehende mittlere Zusammensetzung:

Marke MM			Die Schlacke:		
fel	0,05 bis 0,1	Proc.	Kieselsäure	31,5	Proc.
m	0,5	„ 1,0	Thonerde	18 bis 19	„
n	1,3	„ 1,6	Kalk	43	„
hor	1,7	„ 1,8	Magnesia	2	„
nstoff	3,7	„ 3,9	Manganoxydul bis	1,9	„
Marke OM			Die Schlacke:		
efel unter	0,15	Proc.	Kieselsäure	30 bis 31	Proc.
m	0,5 bis 1,5	„	Thonerde	18 „ 19	„
an	0,3	„ 0,9	Kalk	43 „ 44,5	„
phor	1,0	„ 1,8	Magnesia	2	„
enstoff	3,2	„ 3,7	Manganoxydul bis	0,8	„

uddelroheisen und die zugehörige Hochofenschlacke:

enstoff, chem. geb. . .	3,03	Proc.	Kieselsäure	39,05	Proc.
nit	0,13	„	Thonerde	11,29	„
um	0,314	„	Eisenoxydul	4,24	„
phor	0,831	„	Manganoxydul	20,73	„
efel	0,026	„	Kupfer	Spur	
an	1,602	„	Kalk	17,31	„
er	0,006	„	Magnesia	4,74	„
a. d. Abgange . . .	94,061	„	Natron (mit etwas K.) . .	1,44	„
			Schwefelcalcium	0,88	„
			Phosphorsäure	0,20	„

Vogt hat durch mikroskopische Untersuchung in verschiedenen Schlacken Mineralien nachgewiesen: Augit, Enstatit, Wollastonit, Rhodonit und einen babingtonitähnlichen asymmetrischen Pyroxen, ein hexagonales Kalksilicat, sehr selten Glimmer, Olivin, Fayalit, Tephroit, monticellitähnliche, kalkreiche Olivine, an Zinkoxyd reiche selten Willemitt, Melilith, Gehlenit und ein neues tetragonales, thonerdefreies, an Kieselsäure reiches Mineral, Spinell (reiner MgO-Spinell, CaO-MgO-Spinell, ZnO-Spinell) und ferner CaS, MnS, (Mn, Ca) S, FeS u. s. w., Cuprit, gediegen Kupfer. In den sehr kieselsäurereichen Schlacken (Emailschlacken) erscheint in Krystallitenform ein Mineral, das vielleicht der Zusammensetzung $(RO)_2 (SiO_2)_3$ ist. Unter diesen Mineralien sind der babingtonitähnliche asymmetrische Pyroxen, das hexagonale Kalksilicat und das neue tetragonale von Thonerde und an Kieselsäure und Kalk reiche Silicat als natürliche Bildungen bisher noch nicht gefunden worden. Mineralien der Hornblende- und Feldspathgruppe wurden als Schlackengemengtheile nicht vorgefunden, ebenso fehlen freie Säuren und Sesquioxyde, wie Kieselsäure als Quarz oder Tridymit, Titansäure als Rutil, Anatas oder Brookit, Thonerde als Korneisenoxyd als Eisenglanz. Alkalifeldspathe können überhaupt als Schlackengemengtheile des Alkalimangels nicht erwartet werden und statt Anorthit und Labrador treten immer Mineralien der Melilithgruppe auf. — Die Mineralien der Schlacken erscheinen meist als Skelette, der raschen Abkühlung wegen, entwickelt. Die Skelettstruktur kommt dadurch zu Stande, dass sich die ausscheidenden Mineralmoleküle nach einzelnen, gesetzmässig kristallographisch orientirten, für jedes Mineral charakteristischen Wachstumsrichtungen anordnen. In den Holzkohlenhochöfen erzeugen ausser sehr sauren Emailschlacken vorwiegend basische Schlacken, daneben Wollastonitschlacken mit dem hexagonalen und dem tetragonalen Kalksilicate. Enstatit ist nur in einem Falle nachgewiesen, Melilith und Olivin sind auch sehr häufig. Bemerkenswerth ist, dass die sauren Bessemer Schlacken meist Rhodonite bilden und an der Grenze des Augit- und des Olivinvorkommens eingesetzt werden müssen. Koks-Hochöfen erzeugen selten das tetragonale Kalksilicat, dagegen vorwiegend Melilith und Gehlenit (in oberschlesischen, rheinisch-westfälischen, belgischen, französischen und ein grosser Theil der englischen Schlacken sind nach Dürre Melilithschlacken.) Gehlenitschlacken sind fast ausschliesslich in den Clevelandbezirken und dann mit Spinellausscheidungen gefunden. Die Frischprocesse, Kupfer- und Kupferhütten liefern nur eisenreiche Olivin- oder Fayalitschlacken. (Vgl. J. 1888, 1896, Einzelne Schlacken enthalten bis 40 Proc. TiO_2 (J. 1896, 133).

Schlackenverwerthung. Hochofenschlacken werden zerschlagen und im Strassenbau verwendet, in Formen gegossen als Pflastersteine und Bausteine, oder durch Einfließenlassen in Wasser gekörnt mit Kalk gemischt zu Mauersteinen. 1000 Mauersteine von deutschem Normalformat, d. h. von $250 \times 120 \times 60$ mm erfordern an granulirter Schlacke, welche den gewöhnlichen Wassergehalt von 30 Proc. hat, 3000 bis 3500 k. 1 cbm granulirte Schlacke wiegt, je nach Beschaffenheit der granulirten Schlacke, zwischen 250 und 750 k; 1000 Steine erfordern also zwischen 5 und 6 cbm granulirte Schlacke. Es wird angenommen, dass die granulirte Schlacke bis zur Nähe der Mischmaschinen kostenfrei geliefert wird, dieselbe doch mindestens ebenso weit gefördert werden müsste, um abgestürzt zu können. — 1000 Steine erfordern je nach Beschaffenheit der granulirten Schlacke und des zur Verfügung stehenden Kalks 275 bis 350 k gebrannten Kalk. 1 cbm gebrannter Kalk wiegt etwa 1000 k. (J. 1896, 137; 1897, 201; 1898, 141.)

Einige Schlacken eignen sich auch zur Mörtelbereitung (J. 1892, 1896) und andere für sog. Puzzolancemente. Diese sind innige Gemenge von Schlackepulver, Kalkmehl und Kalkhydrat oder an Stelle desselben auch wohl Romancement, weil die Schlacke fast gleiches spec. Gewicht besitzt, wie das Schlackenpulver und daher hier eine Vermischung nicht so leicht zu befürchten ist als bei Anwendung von Kalkhydrat. Puzzolancemente werden zumeist im Verhältniss 3 : 1 gemischt, d. h. 75 Proc. Schlackepulver und 25 Proc. Kalkhydrat oder Romancement. — Zur Herstellung des Schlackemörtels oder Puzzolancementes eignen sich nur diejenigen Eisenhochofenschlacken, welche bei der Verhüttung eines Eisenerzes auf Graueisen mit Koks erfolgen. Schlacken, welche bei der Gewinnung anderer Eisensorten (Weisseisen, Spiegeleisen u. s. f.) auftreten, sind für diesen Zweck völlig ungeeignet, ja selbst die Schlacken, welche im Holz-Hochofen, der auf Graueisen betrieben wird, fallen, können zu genanntem Zweck

lung finden. Die Fähigkeit der Schlacken des grauen Koksroheisens, mit Kalksch zu erhärten, ist aber keineswegs von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Nur wenn man die flüssige Schlacke, wie sie aus dem Hochofen durch Schlackenstich abfließt, plötzlich abkühlt, ist sie zur Puzzolancementfabrikation. In der Praxis bewerkstelligt man dieses Abkühlen dadurch, dass man die flüssige Schlacke über die Schlackentrift hinweg in dünnem Strahle in Wasser lässt. Dadurch erreicht man zugleich eine ziemlich weitgehende Zerkleinerung morsches Material von geringer Korngrösse, welches sich nach dem Trocknen thätigkeit auf dem Kollergange oder der Kugelmühle in das feinste Pulver verlässt. Schreckt man die glühende Schlacke aber nicht ab, sondern lässt sie erkalten und zerkleinert sie dann, so zeigt das mit Kalkhydrat gemischte gar keine hydraulischen Eigenschaften, obgleich die chemische Zusammensetzung schreckten und langsam abgekühlten Schlacke keinen Unterschied zeigt. Das ist von der langsam abgekühlten und an der Luft zerfallenen Schlacke zu führt man gegen die abfließende Hochofenschlacke einen Dampfstrahl, so wird Schlacke in fadenförmige Gebilde zertheilt, die sog. Schlackenwolle, welche mittel Verwendung findet. Auch zur Herstellung von gewöhnlichen farbigen en wird Hochofenschlacke verwendet (J. 1895, 162).

Roheisen. Das aus dem Hochofen abfließende Eisen enthält Kohlenstoff (als und gebunden als Eisencarburet), Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan u. dgl., Analysen S. 181 zeigen.

Weisses Roheisen zeichnet sich durch silberweisse Farbe, Härte, Sprödigkeit, starken und grösseres spec. Gewicht aus. Letzteres beträgt 7,58 bis 7,68. Zuweilen lassen sich gelben Prismen erkennen. Spiegeleisen (Spiegelfloss, Hartfloss, Rohstahleisen) wird aus manganhaltigen Spatheisensteinen erzeugt, lässt sich, wenn man von dem niedrigen Mangangehalte absieht, als eine Verbindung von $\text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_2\text{C}$ (mit 5,93 Proc. C) ansehen. Wird das Gefüge des weissen Roheisens strahlig-faserig und geht die Farbe des Eisens Bläulichgraue über, so heisst die Abart blumiges Floss (Weissstrahl). Wenn die Farbe noch mehr verschwindet und die Bruchflächen anfangen zackig zu werden, so erhält man das zwischen dem weissen und grauen Roheisen in der Mitte stehende Abart, das luckige Roheisen. Das gemeine weisse Roheisen (körniges Weisseisen, weisses gares Eisen, gekraustes Eisen) enthält neben Mangan 2 bis 3 Proc. gebundenen Kohlenstoff, 0,2 bis 0,5 Proc. Graphit. Kohlenstoffärmsten Abarten des weissen Roheisens bilden Uebergänge zu kohlenstoffreichem Stahl.

Das graue Roheisen ist von hellgrauer bis dunkelschwarzgrauer Farbe, körnigem bis kuppigem Gefüge. Das spec. Gewicht desselben ist im Mittel = 7,0, also geringer als das weissen Roheisens. Es ist weniger hart als letzteres. — Wenn in einem Stücke beide Eisensorten, entweder in besonderen Lagen oder das eine in die Masse des andern zerstreut vorkommen, so heisst ein solches Eisen halbirtes Roheisen oder Forelleneisen. Der wesentliche Unterschied zwischen weissem und grauem Roheisen liegt darin, dass ersteres nur wenig gebundenen Kohlenstoff (4 bis 5 Proc.), letzteres wenig gebundenen Kohlenstoff, aber viel Graphitischen enthält. Das weisse Roheisen, welches am meisten Kohlenstoff enthält, ist am leichtesten; graues Roheisen ist viel dünnflüssiger als das weisse. Das graue Roheisen geht beim Erhitzen plötzlich aus dem festen in den flüssigen Zustand über, während die weissen Eisensorten beim Schmelzen einen längere Zeit andauernden Zustand teigiger Beschaffenheit durchlaufen. — Geschmiedet kann das Roheisen nicht werden, da es in der Glühhitze unter dem Hammer auseinander fliegt. Durch Erhitzen mit Eisenoxyd wird es aber schmiedbar (schmiedbarer Guss). Wegen der dünnflüssigen Beschaffenheit wird das graue Roheisen vorzüglich zu Gusswaaren angewendet (Giessereiroheisen); es füllt die Formen besser Schärfe und Reinheit aus, während weisses Roheisen mit stumpfen Ecken und conischen Oberflächen erstarrt. Wird geschmolzenes graues Roheisen rasch abgekühlt, so geht es in weisses Roheisen über. Lässt man dagegen bei starker Hitze geschmolzenes weisses Roheisen abkühlen, so verwandelt es sich in graues Roheisen. Das weisse (namentlich manganhaltige) Roheisen passt besonders zur Darstellung von Schmiedeisen und Stahl (Bessemerstahl) im Frischprocess und führt daher den Namen Frischereiroheisen.

Auf die Beschaffenheit des aus dem Hochofen erhaltenen Roheisens ist nicht nur die Beschickung, sondern auch die Temperatur des Ofens und die Art des Hochofenbetriebes von grösstem Einflusse. Es scheint, als ob sich im Hochofen zuerst weisses Roheisen bildet, dass dieses erst bei sehr gesteigerter Temperatur in graues Roheisen überzugehen vermag. Findet die Reduction bei einem richtigen Verhältniss zwischen Erz, Zuschlag und Brennstoff statt, so wird der Gang des Hochofens ein garer (Gargang) genannt. Man erhält dadurch Roheisen mit gehörigem Kohlenstoffgehalt, vorherrschend weisses Roheisen. Die Schlacke bei diesem Gange niemals dunkel gefärbt, weil sie nur wenig Eisenoxydul enthält. Wenn die Folge von vorherrschendem Erze, also von mangelndem Brennstoff, die Temperatur, welche die vollständigen Kohlhung des Eisens erforderlich ist, nicht erreicht wird, so findet nicht selten unvollständige Reduction statt, indem eine grosse Menge von Eisenoxydul in die Schlacke übergeht und derselben eine dunkle Farbe ertheilt. Der Gang des Ofens wird in diesem Falle ein unvollständiger oder scharfer Rohgang genannt. Durch überwiegenden Brennstoff, wodurch die Hitze im Hochofen zu sehr gesteigert wird, wird ein heisser, hitziger oder überhitzter Gang des Hochofens hervorgebracht und graues Roheisen gebildet.

Bei Herstellung von sog. Thomaseisen (S. 209) wird bei garem Gang sämmtlicher Phosphor bis auf einen verschwindend kleinen Theil (0,05 bis 0,1 Proc. in der Schlacke) entfernt und geht in das Roheisen, mag die Schlacke sauer oder basisch sein; wenn der Ofengang unvollständig ist und das Roheisen matt wird, steigt sofort der Phosphorgehalt der Schlacke, unter Umständen bis auf 0,7 Proc. Es scheint, dass bei kaltem Ofengang ein Theil des Phosphors aus dem Roheisen vor der Form verbrennt und in die Schlacke geht, während bei garem Ofengang der Phosphor im Silicium- und Kohlenstoffgehalt des Roheisens den Phosphor vor Verbrennung schützt. Dieselbe Phosphorverbrennung findet beim Kupolofenschmelzen statt; in der Kupolofenschlacke werden 1 bis 2 Proc. Phosphor gefunden (J. 1894, 183).

2) Untersuchung von Eisen und Stahl¹⁾.

Besonders wichtig ist die Bestimmung des Kohlenstoffes²⁾, Siliciums³⁾, Phosphors⁴⁾, Schwefels⁵⁾, Mangans⁶⁾, weniger die des Arsens⁷⁾, Vanadiums⁸⁾, Chroms⁸⁾, und Titans. Neuerdings gewinnt auch die mikroskopische Untersuchung an Bedeutung⁹⁾. Vorsicht erfordert die Phosphorbestimmung¹⁰⁾.

Bei der Bestimmung des gesammten Kohlenstoffes im Eisen nach dem Wöhler'schen Verfahren, durch Erhitzen der Probe im Chlorstrom und Verbrennung des Rückstandes zur Ueberführung des Kohlenstoffes in Kohlensäure erhält man nach G. Lunge niedrige Zahlen, weil es nicht möglich ist, durch die gewöhnlichen Mittel den Chlorstrom frei von Sauerstoff zu erhalten, vielleicht in Folge von Chloroxydationsstufen, welche sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein bilden. Diese Fehlerquelle wird dadurch vermieden, dass man den durch Waschen und sorgfältiges Trocknen von beigemengtem Wasserstoff und Wasserdampf befreiten Chlorstrom über eine etwa 10 cm lange, im Ofen erhaltene Schicht linsengrosser Stückchen von Holzkohle streichen lässt, welche man vom Chlorstrom ausgeglüht hat, und erst das so gereinigte Gas auf das zu untersuchende Eisen welches als Borspäne verwendet werden kann, zur Einwirkung bringt. Ullgreen hat den Kohlenstoff mit Chromsäure und wiegt die gebildete Kohlensäure, Wiborgh misst die Kohlensäure, das Verfahren wurde von Reiss (J. 1888, 191), Lunge (J. 1891, 128; 1893, 183; 1894, 183) und Corleis (J. 1894) verbessert.

1) Auf den betreffenden Abschnitt in den „Jahresberichten“ für 1880 bis 1890 besonders verwiesen.

2) J. 1893, 184; 1894, 141; 1895, 113; 1896, 106; 1897, 160; 1898, 115.

3) J. 1893, 206; 1895, 135; 1897, 185.

4) J. 1893, 189; 1895, 133; 1896, 107; 1897, 181.

5) J. 1893, 205; 1896, 106; 1897, 182; 1898, 119.

6) J. 1893, 212; 1896, 103; 1898, 121.

7) J. 1889, 178; 1895, 135.

8) J. 1883, 209; 1898, 124.

9) Vgl. S. 215.

10) J. 1895, 126; 1897, 119.

Bestimmung des als Graphit vorhandenen Kohlenstoffes wird meist die Probe unter Einfluss in verdünnter Salzsäure gelöst, der zurückbleibende Kohlenstoff ausgewaschen. Der gebundene Kohlenstoff ergibt sich als Rest. Eggertz bestimmt den gebundenen Kohlenstoff durch Lösen der Probe in Salpetersäure und Vergleichen der entstehenden mit bekannten Proben (J. 1886, 17). Das Verfahren eignet sich namentlich für die Aufsicht. (J. 1888, 188.)

Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen geschieht durch Kochen der Probe in Salzsäure, Auffangen des Schwefelwasserstoffes in Permanganatlösung, Kochen der Probe in Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum. Im Filtrat von dem Baryumsulfat kann das Schwefelwasserstoff gefällt werden. Der beim Lösen der Stahlprobe verbleibende Rest erhält keinen Schwefel, wenn genügend Salzsäure verwendet und 1/2 Stunde gekocht. Die Lösung hält dann auch keinen Schwefelwasserstoff zurück. Zur Bestimmung des Siliciums wird die von der Schwefelbestimmung verbleibende Lösung des Stahles in Salzsäure verwendet. Bei dieser Auflösung bildet sich kein Siliciumwasserstoff, sondern sämtliches Silicium des Stahles wird zu Kieselsäure oxydirt.

Bestimmung des Phosphors wird die Probe in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdunstet, schwach gegläht, wieder gelöst, die Phosphorsäure mit Molybdänsäure gefällt, der Niederschlag nach dem Abschleudern geschätzt (J. 1890, 230) oder in Ammoniak gelöst und mit Magnesia gefällt. Auf die zahlreichen sonstigen Vorschläge muss verwiesen werden.

Nach den S. 176 angegebenen Analysen von Roheisen mögen noch folgende angegeben werden:

	I		II	III
Graphit	2,171	Kohlenstoff	4,323	4,166
chemisch gebundener Koh-		Schwefel	0,014	0,035
lenstoff	0,086	Phosphor	0,059	0,090
Phosphor	0,459	Silicium	0,997	0,584
Schwefel	0,036	Mangan	10,707	5,920
Silicium	3,265	Kobalt	Spur	Spur
Mangan	0,388	Nickel	0,016	Spur
Aluminium	0,028	Kupfer	0,066	0,046
Brom	0,027	Kalium	0,063	—
Vanadin	0,012	Aluminium	0,077	0,068
Kupfer	0,009	Calcium	0,091	Spur
Arsen	0,015	Magnesium	0,045	0,058
Antimon	0,011	Titan	0,006	—
Kobalt, Nickel	0,035	Arsen	0,007	0,032
Zinn	Spur	Antimon	0,004	} 0,026
Calcium	0,072	Zinn	—	
Magnesium	0,100	Stickstoff	0,014	—
Titan	0,024	Sauerstoff in Schlacke .	0,665	—

Schwarzes Roheisen. II. Spiegeleisen von Lohe nach Fresenius. III. Spiegeleisen von Louis.

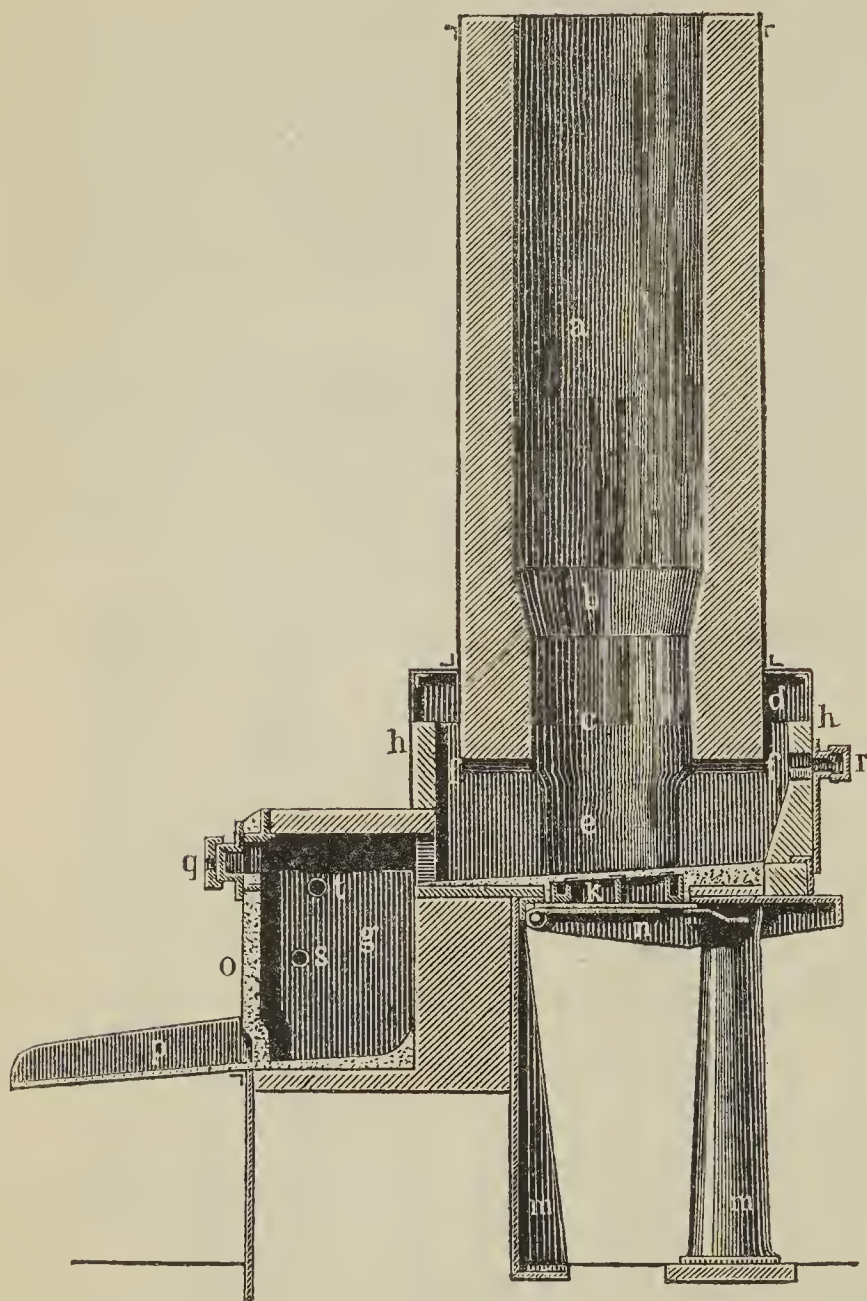
3) Eisengiesserei.

Obgleich das Giessen direkt aus dem Hochofen (Hochofenguss) geschehen kann, so ist es fast immer vorzuziehen, die Flossen oder Gänze umzuschmelzen (Umschmelze-Verfahren); dies geschieht entweder in Tiegeln, in Schachtöfen oder in Herdöfen. Weitaus am meisten werden Schachtöfen, sog. Kupolöfen verwendet¹⁾.

Noch im Anfange des 18. Jahrhunderts wurde selten umgeschmolzenes Eisen verwendet, sondern das Eisen wurde in Tiegeln geschmolzen. Réaumur (1722) bemerkte, dass das Eisen vorausgesetzt, auch in unmittelbarer Berührung mit brennenden Kohlen zum Schmelzen gebracht werden könne. Etwa um dieselbe Zeit fing man an, in tragbaren Öfen Eisen zu gießen, um Töpfe daraus zu gießen. Der erste feststehende Schachtofen scheint 1790 in England von Wilkinson ausgeführt worden zu sein. Um die Gicht vor vermeintlichen Verlusten und die Arbeiter vor der strahlenden Hitze der Gichtflamme zu schützen, überdeckte man die Gicht vermuthlich mit einer gemauerten Kuppel „cupola“, in deren Scheitel die Öffnung für die Gase angebracht war, und benannte alsdann hiernach den ganzen Ofen.

Der Kupolofen von Krigar wird namentlich in Deutschland vielfach angewendet. Der cylindrische Schacht *a* (Fig. 161) hat eine kurze Rast *b*; die gepresste Luft tritt aus dem ringförmigen Kanal *d* durch Schlitz *f* in den Schmelzraum *c*.

Fig. 161.



geschmolzene Eisen sammeln in den Vorherd *g*, aus welchem *s* oder *t* die Schlacke abfließen kann. Die mit Scharmotte gefüllte Thür *o* ist mit Abflussröhre versehen. Bei *q* befindet sich ein Schauloch, bei *r* eine Reinigungsöffnung für die Schlitz. Der untere Theil des Ofens ist von einem Blechmantel *h* umgeben und ruht auf der mit Rippen versehenen gusseisernen Platte *k*, welche auf eisernen Säulen *m* liegt. Nach beendeter Schmelzung werden die letzten Reste durch Klappe *g* entfernt. — Beim Kupolofen von Greiner und Erpf tritt die Luft durch verschiedene Düsen ein, um das Kohlenoxyd zu verbrennen. Herbertz saugt die Gase durch ein Dampfstrahlgebläse ab, so dass die Luft unten durch einen offenen Schlitz einströmt. West (J. 1897) führt die Luft seitlich und von der Mitte in den Kupolofen. Vielfach wird ein einfacher 0,6 m weiter Schmelzofen mit zwei gegenüberstehenden Düsen verwendet.

Zur Inbetriebsetzung entzündet man zunächst die 250 bis 300 t Füllkoks. Die Bildung einer leichtflüssigen Schlacke aus dem am Eisen haftenden Sand und der Koksasche dient ein Kalkzuschlag, dessen Menge sich nach der Zusammensetzung des Kalkes und dem Aschengehalt der Koks richtet. Durchschnittlich wird eine Gewichtsmenge von 15 bis 20 Proc. von derjenigen der Koks richtig sein. Der Kalkzuschlag kommt auf jeden Kokssatz, also auch auf die Füllkoks, damit der erste Abstich in Folge der Aufnahme von Schwefel aus den Koks unsauberes hartes Eisen liefert, durch Kalk verhindert wird. Zu wenig Kalk macht sich durch erhöhten Schwefelgehalt des Eisens und dadurch unangenehm bemerkbar, dass die Schlacke zu dickflüssig wird, um durch das Schlackenloch abzulaufen. Nachdem die Füllkoks gut durchgebrannt sind, wird der Ofen mit abwechselnden Schichten von Eisen und Koks bis zur Hälfte gefüllt. Hierauf wird der Wind angestellt, wobei das Abstichloch so lange offen bleibt, bis sich das erste flüssige Eisen zeigt. Bei einem Ofen von 0,6 m l. W. ist ein Verbrauch von 200 k Eisen auf 15 k Koks am geeignetsten.

1) Vgl. J. 1881, 29; 1882, 92; 1883, 90 u. 94; 1884, 94; 1885, 36; 1886, 106; 1887, 188; 1889, 221; 1893, 240; 1894, 188.

sonders zum Umschmelzen grosser Bruchstücke von Eisen werden auch wohl
öfen verwendet.
Schmelzpunkte von Gusseisen bestimmte Moldenke (J. 1898) mittels
hem Pyrometer:

Punkt	Gebund. Kohlen- stoff	Graphit	Silicium	Mangan	Phosphor	Schwefel	Bemerkungen
0	4,67	0,03	0,57	0,22	0,266	0,044	Hartguss
0	4,20	0,20	0,63	0,33	0,254	0,040	Hartguss
0	3,90	0,16	0,75	0,66	0,240	0,030	Hartguss
1	3,62	—	0,72	0,14	0,093	0,026	Sandguss
1	1,63	2,27	1,46	0,50	0,092	0,032	Sandguss
2	1,60	3,16	0,59	0,25	0,271	0,048	—
2	1,57	2,90	0,66	0,31	0,237	0,040	—
2	1,22	2,66	1,69	0,47	0,274	0,037	Sandguss
2	1,20	2,90	0,75	0,66	0,248	0,030	—
2	0,17	3,57	2,09	0,43	0,272	0,042	—

rf. 1) zeigte durch Untersuchung Krigar'scher Oefen, dass das Verhältniss
O in den Gichtgasen der Kupolöfen jetzt 2 bis 3 beträgt, während es früher
3 war; der Koksverbrauch für 100 k Eisen ist dementsprechend von 20 auf 7 k
gt. Schlackenanalysen zeigen:

Schlacken aus Hannoverschen Kupolöfen			von Spiegeleisen	Schlacken von Eisen für den basischen Process bestimmt					
.	.	.	56,04	55,01	50,48	36,56	37,05	42,08	52,96
.	.	.	11,55	11,61	10,68	11,57	11,08	10,81	12,80
.	.	.	—	—	—	—	—	0,85	1,25
.	.	.	15,34	14,91	20,98	0,78	1,59	6,28	4,36
.	.	.	4,02	1,06	4,01	19,80	14,09	5,66	4,31
.	.	.	9,74	15,05	9,85	28,97	29,64	29,50	19,63
.	.	.	0,51	0,49	0,84	1,92	0,79	3,65	2,12
.	.	.	0,21	0,28	0,22	—	1,98	—	} 0,47
.	.	.	0,17	0,22	0,18	0,40	1,58	0,43	
.	.	.	—	—	—	0,04	0,10	1,00	0,11
.	.	.	—	—	—	0,05	—	0,04	0,40

eränderungen in der chemischen Zusammensetzung durch mehrmaliges Umschmelzen
polofen (J. 1895, 158):

		Si	Graphit	Geb. C	M	P	S
		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
en vor dem Umschmelzen	.	2,97	3,61	0,28	0,71	0,68	0,024
er 1. Umschmelzung	.	2,74	3,47	0,34	0,48	0,71	0,025
2.	."	2,47	3,30	0,59	0,46	0,70	0,031
3.	."	2,18	3,04	0,71	0,41	0,72	0,034
4.	."	2,07	2,93	0,79	0,42	0,74	0,045
5.	."	1,81	2,80	0,87	0,39	0,73	0,049
6.	."	1,65	2,64	0,92	0,35	0,75	0,056

Rollet erhielt beim Niederschmelzen mit Kalk und Flussspath :

	I.		II.		III.	
	vor der Schmelzung	nach der Schmelzung	vor der Schmelzung	nach der Schmelzung	vor der Schmelzung	nach Schmelzung
Kohlenstoff . . .	3,500	3,500	2,900	3,088	2,550	2,550
Silicium	0,900	0,380	0,655	0,060	0,450	0,450
Mangan	1,300	0,815	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Schwefel	0,220	0,015	0,375	0,015	0,520	0,520
Phosphor	0,070	0,058	0,350	0,068	1,950	1,950

Diese Analysenreihen sind unter sich nicht ohne Weiteres vergleichbar, Menge des verbrannten Kohlenstoffes, des Mangans und Siliciums, auch des wesentlich von der Menge des verwendeten Koks abhängt. Bei wenig Koks (6 b und kräftigem Gebläse verbrennt die Koks wesentlich zu Kohlensäure, gibt daher Hitze, gleichzeitig wird man aber auch starken Abbrand, bez. Verlust an Silicium, Mangan, Kohlenstoff und Eisen haben, so dass auf das verwendete Abfalleisen verhältnissmässig viel theures Giessereiroheisen verwendet werden muss. Bei Verwendung von mehr Koks haben die entweichenden Gase mehr Kohlenoxyd, die Wärme weniger gut abgenutzt, es werden aber die werthvolleren Bestandtheile des Rohes vor Oxydation geschützt. Bei reichlichem Kalkzusatz geht Schwefel in die Schlacke über.

Die Bewerthung und Auswahl des Giessereiroheisens sollte nicht auf Grund der Beschaffenheit der Bruchfläche erfolgen, sondern auf Grund der chemischen Zusammensetzung ¹⁾).

Jüngst konnte durch Mischen von weissem Roheisen mit Siliciumeisen vortrefliches Gusseisen herstellen. Silicium fördert die Graphitbildung, wie folgende Analysen zeigen

Si	Gesamt-kohlenstoff	Vom Gesamt-kohlenstoff		Si	Gesamt-kohlenstoff	Vom Gesamt-kohlenstoff	
		Graphit	gebundener C			Graphit	gebundener C
Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
1,65	3,59	72,2	25,8	2,00	3,78	90,7	9,3
1,74	3,98	84,2	15,8	2,03	3,81	90,8	9,2
1,76	4,05	84,5	15,5	2,10	3,40	91,8	8,2
1,80	3,61	88,9	11,1	2,26	3,76	92,3	7,7
1,87	3,75	89,3	10,7	2,41	3,89	92,8	7,2
1,91	4,04	90,1	9,9	2,87	3,81	93,0	7,0
1,95	4,03	90,6	9,4	3,01	3,67	93,5	6,5

Welcher Siliciumgehalt in Gussstücken am zweckmässigsten sei, hängt besonders von den Abmessungen ab. Je grösser sie sind, desto langsamer kühlen sie ab, und desto weniger darf der Siliciumgehalt sein, wenn nicht übermässige Graphitbildung eintreten soll. Während in sehr dicken Gussstücken (Hammerschabotten u. dergl.) schon ein Siliciumgehalt von 0,5 Proc. oder noch weniger ausreichend ist, dem Metalle die Eigenart als graues Gusseisen zu verleihen, sollte in mittelstarken Gussstücken (Maschinentheilen, Röhren) der Siliciumgehalt nicht über 1,5 Proc. betragen, und in dünnen Gegenständen (Stubenöfen, kunstgewerblichen Erzeugnissen) ein Siliciumgehalt von 2 Proc. oder noch etwas darüber wünschenswerth, um das Hartwerden des rasch erstarrenden Metalles zu hintertreiben. Wüst (J. 1897) hat sich von 21 Giessereien

1) J. 1887, 324; 1889, 222; 1890, 292; 1896, 140; 1897, 204; 1898, 141; Z. Verh. 1899, 343.

Gegenden Deutschlands Gussspäne von 120 Gussstücken einsenden lassen. Diese wurden auf Silicium geprüft. Die Analysen ergaben zwischen Wandstärke und Siliciumgehende Beziehungen:

Gussstücke unter 10 mm Wandstärke	erfordern	2,5 bis 2,3 Proc. Si
" von 10 bis 20 mm "	"	2,1 " 2,3 " "
" " 22 " 30 " "	"	1,9 " 2,1 " "
" " 30 " 40 " "	"	1,7 " 1,9 " "
" " 40 mm und darüber	"	1,5 " 1,7 " "

aber beim Umschmelzen des Roheisens von dem ursprünglichen Siliciumgehalte ein Brennt, muss bei der Wahl des Einsatzes in die Schmelzöfen hierauf Rücksicht genommen

Der Mangangehalt des Gusseisens macht das Eisen zum Weisswerden geneigt, spröde, und das Schwindmaass, wodurch dann die nachtheiligen Folgen der Schwindung: Neigung zum Saugen, Entstehen von Spannungen, in verstärktem Maasse zur Geltung gebracht. Daher ist selbst für Hartguss ein hoher Mangangehalt unzulässig, trotz seiner Eigenschaft, das „Abschrecken“ des grauen Roheisens zu befördern. Glücklicherweise sind jene Einwirkungen des Mangans nicht so kräftig, dass ein Mangangehalt von 1 Proc. oder noch etwas in gewöhnlichen Gusswaaren als nachtheilig bezeichnet werden müsste; je dünner aber die Stücke sind, je mehr ihre Form die Entstehung von Spannungen befördert und je mehr man auf Leichtbearbeitbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Stosswirkungen legt, desto höher sollte der Mangangehalt sein. Eine nützliche Eigenschaft des Mangans in dem zum Hartguss bestimmten Roheisen ist seine Fähigkeit, das Silicium vor raschem Verbrennen zu schützen. Ein manganreicheres Roheisen kann deshalb öfter umgeschmolzen werden, ohne weiss zu werden, als ein manganärmeres mit gleichem Siliciumgehalte. Dennoch sollte auch ein zum Hartguss bestimmtes Roheisen nicht mehr als 1,5 Proc. Mangan enthalten, damit nicht der überhöhte Gehalt seinen nachtheiligen Einfluss äussere.

Phosphor erzeugt Sprödigkeit, ein phosphorreiches Gusseisen bekommt leichter zerbröckeln und zerspringt leichter unter der Wirkung von Stössen und Erschütterungen als phosphorarmes. Ein Mangangehalt verstärkt, ein Siliciumgehalt schwächt jenen Einfluss des Phosphors. Daher kann ein Eisen mit 1,4 Proc. Phosphor, sofern es manganarm ist und nicht viel Silicium enthält, noch für die Herstellung solcher Gussstücke brauchbar sein, welche grossen Stosswirkungen ausgesetzt sind. Bei Roheisen mit 0,25 Proc. Phosphor kann die grösste absolute Festigkeit bei einem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff von 0,8 bis 1,0 Proc. erwarten; es muss aber, je grösser der Phosphorgehalt, um so kleiner der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff sein, soll die Maximalfestigkeit vorhanden sein. Es hat den Anschein, dass bei phosphorhaltigerem Roheisen durch theilweise Ersetzung des gebundenen Kohlenstoffs durch Phosphor und Silicium eine grössere absolute Festigkeit erreicht werden, als bei phosphorarmem; dabei bleibt aber Bedingung, dass im gleichen Maasse mit dem Steigen des Phosphorgehalts der an gebundenem Kohlenstoff kleiner werde, und nur Roheisen mit nicht mehr als 0,25 Proc. Phosphor kann bei Erzeugung von Hartguss in Frage kommen. Bei Roheisen mit weniger als 0,25 Proc. Phosphor darf 1 bis 1,5 Proc. gebundener Kohlenstoff vorhanden sein; im Hartguss Verhältniss aber, in welchem der Phosphorgehalt wächst, muss der Kohlenstoffgehalt abnehmen, und Roheisen mit 1 bis 1,5 Proc. Phosphor darf 0,5 Proc. gebundenen Kohlenstoff nicht mehr enthalten.

Wenigere Bedeutung besitzt ein Schwefelgehalt, da er im Giessereiroheisen in der Regel weniger als 0,1 Proc. beträgt. Nur wenn man im Kupolofen mit schwefelreichen Koks schmelzt oder wenn man versäumt, die zur Bildung mässig basischer Schlacken aus der Koks erforderliche Menge Kalkstein zuzuschlagen, kann der Schwefelgehalt über jenes Maass hinausgehen und sich dann besonders beim Gusse dünner Gegenstände in unliebsamer Weise bemerkbar machen. Das Eisen erhält die Neigung, weiss zu werden, und wird dickflüssig. Versäumt man, den Füllkoks beim Kupolofenschmelzen Kalkstein in ausreichender Menge zuzuschlagen, so erhält gewöhnlich das nach dem Anblasen zuerst ankommende Metall diese Eigenschaften. Ein harter, sehr starker Guss, der etwas mehr als 1 Proc. gebundenen Kohlenstoff enthalten soll, ein Roheisen erfordert, welches durch schnelle Abkühlung Härte annimmt, scheint nach Erfahrung schwedischer Werke durch einen Schwefelgehalt bis 0,15 Proc. eher zu gewinnen, wohl weil Schwefel die Aufnahmefähigkeit des Eisens von Kohlenstoff überhaupt vermindert und dadurch bei einem bestimmten Gehalt an gebundenem Kohlenstoff die Graphitausgang beschränkt¹⁾.

¹⁾ Vgl. Wedding: Handbuch der Eisenhüttenkunde (Braunschweig 1896).

Einfluss von Aluminium auf graues Roheisen (J. 1895, 171).

			Kohlenstoff			Silicium	Mangan
			Graphit	Ge- bunden	Zu- sammen		
Ursprüngl. Zusammensetzung, langsam abgekühlt			3,75	0,58	4,33	0,70	0,22
Ohne Aluminium geschmolzen	rasch abgekühlt		0,37	3,81	4,18	0,75	0,28
	langsam "		2,33	1,85	—	0,75	—
Mit 1 Proc. "	rasch "		3,34	0,81	4,15	0,75	—
	langsam "		3,22	0,93	—	0,75	—
" 2 " "	rasch "		3,06	1,12	4,18	0,62	—
	langsam "		2,77	1,41	—	0,67	—
" 4 " "	rasch "		2,68	1,33	4,01	0,69	0,20
	langsam "		1,67	2,34	4,07	0,62	—
" 8 " "	rasch "		1,77	2,03	3,80	0,70	—
	langsam "		1,58	2,22	—	0,70	—
" 12 " "	rasch "		0,22	3,22	3,44	0,62	0,20
	langsam "		0,22	3,22	—	0,62	—

Borsig (J. 1893) zeigte, dass Aluminium in seiner Wirkung auf Roheisen dem ähnlich ist, aber ungleich kräftiger als dieses wirkt. Ueber die Verwendung des M der Eisengiesserei lässt sich aber nicht eher reden, als bis es gelingt, in einer im Gro ausführbaren Weise kleine Mengen Aluminium ohne grosse Verluste in das Eisen überz

Man unterscheidet den gewöhnlichen Grauguss (in Sand- oder Lehmformen), guss und getemperten Guss. Um Hartguss zu erhalten, wird jener Theil, der soll, in eine Eisengussform (Schale) gegossen, wodurch die Oberfläche rasch abgekühlt Eisen daselbst weiss oder halbirt wird. Man verwendet für manche Gegenstände au kommen weissstrahligen Guss, welcher aber so spröde ist, dass derselbe für Stücke unver wäre, die Stösse oder Erschütterungen aushalten müssen; dagegen findet aber beisp dieser Guss für Hartwalzen bei den Getreidewalzmühlen, bei welchen Druck weniger als in Betracht kommt, die vortheilhafteste Verwendung. Am gebräuchlichsten ist jener, bei je nach der Stärke des Gusses der Rand nur auf 10 bis 15 mm, manchmal 20 mm na weiss (hart) ist und dann allmählich weich, d. i. grau wird. Hartgussräder enthalten z

	Graphit	geb. Kohlenstoff	Silicium	Phosphor	S
an der gehärteten Oberfläche . . .	0,16	3,75	0,54	0,33	
im ungehärteten Kern	2,55	1,40	0,60	0,37	

Getemperte oder schmiedbarer Guss ist ein billiger Ersatz für eine kleiner Schmiedestücke, die je nach dem Zwecke aus Schweisseisen, Flusseisen oder schmiedet werden sollten. Tiefgraues Roheisen ist für diesen Zweck das Beste; das möglichst wenig Mangan und einen geringen Siliciumgehalt besitzen, muss jedoch je Stärke des Gusses gattirt werden; der Guss selbst muss sehr feinkörnig und absolut d Mit Aluminiumzusätzen gelingen diese Güsse in der Regel am besten. Die Em keit der Gattirung ist wohl durch den zarten Guss (Schlüssel, Beschläge, Thürklinker Hacken, Scheeren, Messer, Zangen u. s. w.) begründet. Die Waaren werden mitt maschinen eingeformt, in Eisenoxyd u. dgl. gepackt ausgeglüht (wobei Kohlenstoff oxy und langsam erkaltet, dann mechanisch geputzt (gescheuert), was den billigen Pr Surrogate für Schmiedestücke bedingt. In den letzten Jahren hat man eine Art G Gusses erzeugt, indem man Roheisen mit Stahlabfällen im Kupolofen schmilzt, welchem Unrecht den Namen „Stahlguss“ gibt. Der getemperte Guss gewinnt bei der mann Verwendung für kleinere Gegenstände aus Eisen in Folge seiner Billigkeit sehr an Aus In Remscheid und Solingen wird diese Art des Giessereibetriebes in einem grossartig stabe ausgeführt (J. 1895, 167).

Eiserne Kochgeschirre pflegt man auf der inneren Seite zu glasiren (er indem man die Fläche durch verdünnte Schwefelsäure von Oxyd befreit, einen aus Bor Feldspath, Thon und Wasser bestehenden Brei in dem Gefässe umherschwenkt, auf den Ueberzug ein feines Pulver von Feldspath, Soda, Borax und Zinnoxid streut und dara schirre in einer Muffel bis zum Schmelzen der Glasmasse erhitzt (vgl. Glas).

4) Schmied- oder Stabeisen, Flusseisen.

Herstellung schmiedbaren Eisens aus den Erzen. Wie bereits, stellte man früher das Schmiedeisen durch Erhitzen der Erze mit Kohlen auf Herde und Ausschmieden des erhaltenen Eisenschwammes her (Rennarbeit). Sogen. direkte Verfahren ist in neuerer Zeit von Siemens u. A. verbessert, Anfangs einen Drehofen, dann einen Flammofen verwendete (Fig. 162 bis 164). Die Ofenkammer ist in eine obere und eine untere Abtheilung zerlegt, so dass ein wagrechter offener Schlitz *S* beide Theile vollständig von einander trennt. Die obere Kammervölbe *a* wird besonders getragen und bekommt eine geringere innere Weite als der untere, der dazu bestimmt ist, das Schmelzgut aufzunehmen. Ein gusseiserner Kasten *A* ist dazu bestimmt, das Material des Herdes *h* aufzunehmen. Am umlaufenden Rand dieses Kastens sind gusseiserne Träger *a* aufgeschraubt, welche bestimmt sind, das den oberen kleineren Ofenkammer bildende Ofengewölbe *o* zu tragen. Die Träger *f* für den abwechselnden Zu- und Abzug der Brennluft des Brenngases und der Abgasungsgase zu tragen. Die Form der Träger *a* ist so gestaltet, dass die Hitze des Ofens wenig darauf einwirken kann, und überdies so beschaffen, dass derjenige Theil des Trägers, welcher der Ofenhitze zunächst ausgesetzt ist, die Wärmeableitung nach oben und nach unten dauernd kühl gehalten wird. Zu dem

Fig. 162.

Schnitt E-F

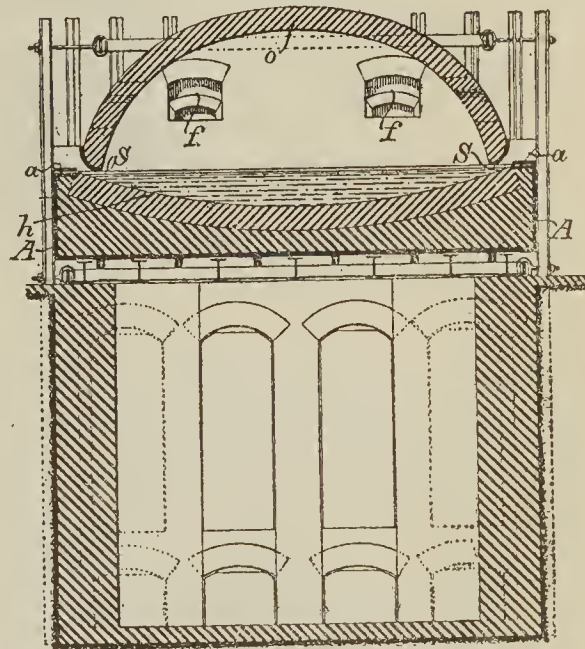
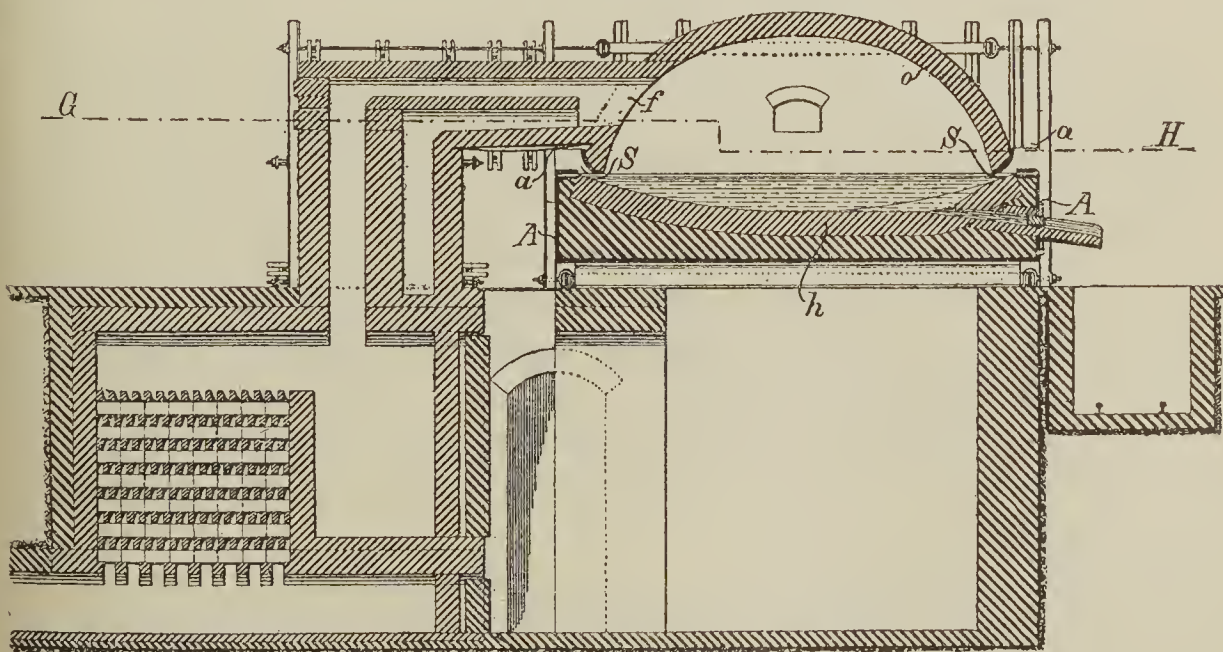


Fig. 163.

Schnitt A-B-C-D



biegt sich der innere Rand des Trägers auswärts nach oben und ist durch einen Flansch und mehrere Rippen ausserhalb mit dem Kasten *A* in direkter wärmeleitender Verbindung. In diesen Ofen bringt man zunächst das Gemenge von getrockneten Erzen und Zuschlägen. Nachdem dasselbe geschmolzen ist, bringt man den Erzenstoff entweder in Pulverform oder auch in kleineren und grösseren Stücken vor-

erreichende Menge Ziegel in möglichst dichter Lage, so dass jenes ganz bedeckt ist, dann ständigen Abfälle. Wenn alles geschmolzen, was nach ungefähr 1 Stunde der Fall ist, in kurzen Zwischenräumen (12 bis 15 Minuten) je etwa 30 bis 40 Stück Ziegel nach, die gewünschte Menge chargirt hat. — Das Bad fängt bald an zu kochen, während die Schlacke anfangs schwarz, allmählich lichter und endlich licht erbsengrün, einer guten Hochke ähnlich wird, und dann nur mehr wenig Eisen enthält. Zum Weichmachen kann lose Erze zusetzen. Man erreicht aber denselben Zweck durch Verwendung kohlenstoffreicher Erze oder Zusatz mehr oxydirter Abfälle. Nachdem die Schlacke licht und das Bad heiss geworden ist, schreitet man zur Zugabe der üblichen Zusätze (Spiegeleisen, Mangan, Ferrosilicium) und verfährt überhaupt im Weiteren ganz so wie bei gewöhnlichen Chargen. Nur reiche Erze, solche von nicht unter 50 Proc. Eisengehalt, sollen für den Frischprozess verwendet werden, anders tritt die Schlackenmenge sehr hinderlich auf. — Je nach der Zusammensetzung der Erze empfiehlt sich mitunter die Beimengung von einem oder dem andern wie etwa Kalk, Dolomit, oder die Anwendung von Kalkmilch zum Befeuchten des Erzes. Dabei wird empfohlen, ungefähr ein Bisilicat anzustreben, welches als Zuschlag den Process wie die Auflösung der Ziegel im Bade wesentlich fördert. (Vgl. S. 74.)

In neuerer Zeit sind eine Menge weiterer Vorschläge gemacht, ohne jedoch nennenswerthe Anwendung zu finden.

Frishprocess. Derselbe beruht wesentlich auf der Entfernung der grössten Menge des Kohlenstoffs und der übrigen fremden Stoffe des Roheisens, namentlich des Siliciums, durch Oxydation. Man verwendet zum Frischen besonders weisses Roheisen, welches zwar möglichst kohlenstoffarmes, weil der chemisch gebundene Kohlenstoff im weissen Roheisen leichter verbrennt als der Graphit des grauen Roheisens. Der Frischprocess oder das Frischen geschieht: 1) auf Herden (Herdfrischen oder deutscher Frischprocess), 2) in Flammöfen (Puddelprocess, Siemens-Martin), oder 3) durch Durchblasen von Luft in das geschmolzene Roheisen (Windfrischen, Bessemern).

Herdfrischung. Die Steirischen Frischfeuer werden durch vier Gusseisenformen gebildet. Beim Beginn des Betriebes wird in der Herdsohle eine Lage Löscheisen, sodann eine Schaufel zerkleinerter Frischschlacke nachgestreut, die Herdsohle nahe zur Form mit Löscheisen gefüllt, unter der Form eine kleine Grube ausgegraben und endlich Holzkohle aufgetragen. Bei der steirischen Rohstahlarbeit wird das Erhitzen der Massel und das Frischen des Roheisens in demselben Feuer gleichzeitlich vorgenommen.

Die Arbeit beginnt mit dem Anheizen der Massel vom letzten Rennen; der Dachel wiegt etwa 10 k; er wird in 12 oder 10 Massel zerschrotten; die Massel werden auf Stäbe von etwa 10 cm Durchmesser am Querschnitt angeschmiedet; die Stäbe werden vom Hammer weg in einen Härtetrog geschoben, durch welchen kaltes Wasser fliesst, und so gehärtet. Es kommen zugleich 3 Massel in das Feuer.

Gleichzeitig mit diesen 3 Masseln wird schon die erste Flossengarbe von beiläufig 10 k (Windseite (also an der, der Düse entgegengesetzten Seite) eingelegt. — Das Roheisen wird aus einem Arm von Platten in der Dicke von 3 bis 5 cm; mehrere solcher Platten im Gewicht von etwa 60 k werden aufeinander gelegt; die so gebildete Flossengarbe wird in eine Form gefasst und flachliegend in den Herd gehalten. Die Flossengarbe wird allmählich nach und nach gegen die Windformen gerückt, und es wird sowohl über den Masseln als auch in der Flossengarbe Stockschlacke auf die Kohlen gestreut. Gegen Ende der Ausheizperiode, wenn mehr 2 Massel im Feuer sind, wird die zweite Flossengarbe mit etwa 40 k Roheisen auf der Windseite eingelegt. Ist der Anheizprocess zu Ende, so wird die erste Flossengarbe aus der Form über die Form gelegt, und wenn das ganze Roheisen dieser Garbe abgeschmolzen ist, wird die mittlerweile näher zur Windform gerückte Flossengarbe in gleicher Weise behandelt. Die Entkohlung des Roheisens erfolgt theils durch die unmittelbare Einwirkung der Gebläse vor der Form abschmelzende Roheisen, theils durch die Einwirkung der eisenreichen Schlacke auf das, tropfenweise durch die flüssige Schlacke niedersinkende Roheisen. Sobald die gewünschte Menge Roheisen eingeschmolzen ist, muss das Feuer schnell zu Ende getrieben werden. Sodann wird die Schlacke in die mit Wasser gefüllte Sintergrube abgeworfen, wirft eine Schaufel die Schlacke in den Herd und stellt das Gebläse ab. Der Stahldachel reicht vom Boden des Herdes 10 cm unter die Windform. Man lüftet den Dachel und lässt in dem Herd $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ k Kohlen; sodann wird derselbe ausgehoben und unter dem Hammer in 10 oder 12 Massel zerhackt. Diese Massel werden dann beim nächsten Rennen ausgeheizt. — Ein solches Rennen dauert 15 Minuten.

Rennen dauert 3 Stunden. Der Roheiseneinsatz beträgt 100 k, das Ausbringen etwa 90 k; der Dachel wiegt also gegen 90 k; die Erzeugung eines Feuers beträgt sonach 360 k Schmelzbez. Rohstahl in 12 Stunden; auf 100 k Rohstahl werden 18 hl weiche Holzkohle (Fichte) verbraucht.

Der schwedische Frischprocess (die Wallonenschmiede) unterscheidet sich von der deutschen Frischung dadurch, dass nur geringe Mengen des Eisens auf einmal in den Ofen kommen und dass man keine Schlacke zusetzt. Die Entkohlung geht nur durch den Saugzug der Luft vor sich.

Der Puddelprocess¹⁾ (das Frischen im Flammofen). Der Zutritt der entkohlenden Luft zum Roheisen wird durch mechanische Arbeit herbeigeführt. Diese Arbeit wird gewöhnlich verrichtet durch Rühren (*puddling*) mit der Hand. Es wird die Rührvorrichtung durch Maschinen bewegt, oder es wird endlich das Rühren durch Drehung des Herdes ersetzt. Man unterscheidet demnach Handpuddeln, Maschinenpuddeln und Drehpuddeln.

Der Puddelofen besteht wesentlich aus dem durch Feuerung *r* geheizten Puddelherd *h* (Fig. 165 u. 166). Zuweilen ist über der Feuerung ein Vorwärmer *v* angeordnet, der dem Puddelherd hin durch einen Schieber *s* abgeschlossen werden kann und mittels eines seitlichen Kanals *v*₁, durch welchen die Beschickung erfolgt, nach aussen führt.

Fig. 165.

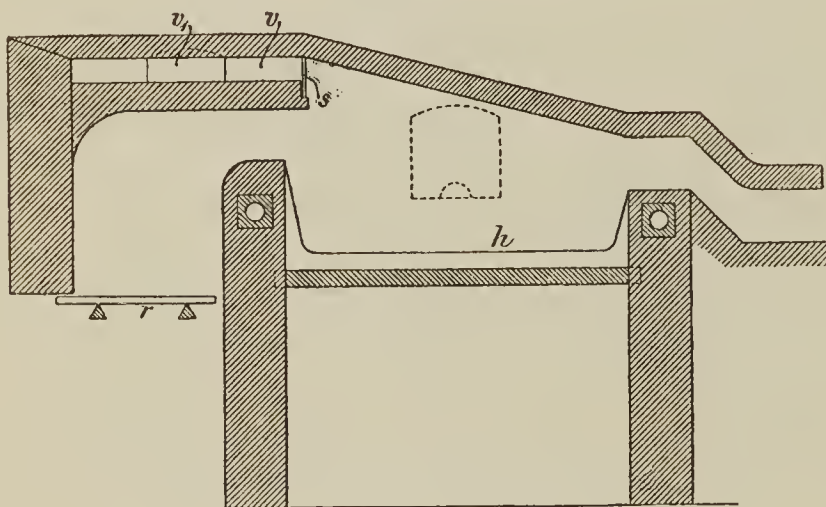
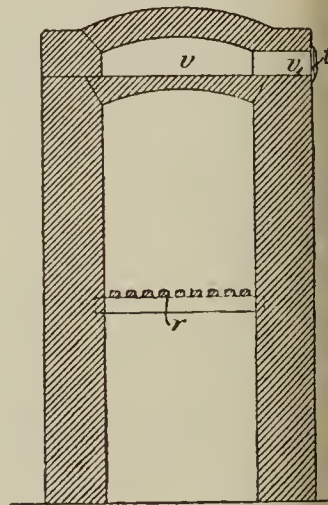


Fig. 166.



Kanal *v*₁ wird aussen durch eine Thür *t* abgeschlossen. Der Schieber *s* ist am vorderen Ende des Vorwärmerherdes *v* angeordnet und wird zugeschoben, um beim Einsetzen der Roheisenmasseln in den Vorwärmerherd ein Eindringen von kalter Luft durch die Öffnung nach dem Puddelherd hin zu verhindern. Auf diesen Herd *h* bringt man eine Masse von Frischschlacken nebst Hammerschlag und erhitzt die Masse, bis ihre Oberfläche weich geworden ist. Das zu entkohlende Roheisen wird bis zum Erweichen in die Schlacke sodann mittels einer Krücke über die Herdsohle des Ofens ausgebreitet und unter währenddem Erhitzen umgerührt (gepuddelt). Die seitliche Arbeitsöffnung kann geschlossen und geöffnet werden. Auf dem breiigen Eisen zeigen sich blaue Flächen von brennendem Kohlenoxyd und das Eisen wird zäher und steifer. Der grösste Theil der sich bildenden Schlacke fliesst vorn im Ofen ab. Nach beendetem Puddeln einigt man das auf der Herdsohle ausgebreitete Eisen zu Bällen, Luppen, und bringt es unter dem Hammer von der Schlacke.

Beim Zuströmen von Luft bez. der sauerstoffhaltigen Feuergase²⁾ zu dem auf der Herdsohle des Flammofens eingeschmolzenen Roheisen bildet sich Eisenoxyduloxyd, dessen Sauerstoff den Kohlenstoff des Roheisens in Gestalt von Kohlenoxyd entfernt, welches mit bläulicher

1) J. 1880, 56; 1881, 32; 1882, 100; 1883, 95; 1884, 95 u. 107; 1885, 53; 1888, 261; Explosionen in Puddelöfen: J. 1890, 304; 1892, 180.

2) J. 1881, 35; 1884, 111.

Mit der fortschreitenden Entkohlung wird die Masse immer strengflüssiger und es h in ihrem Innern Stücke von Schmiedeeisen, deren Menge zunimmt und welche mit dem sa zusammengehäuft und lose aneinander geschweisst werden. Dadurch trennt sich das ehaltige Eisen und wird durch fortgesetztes Umrühren entkohlt. Die neueren Arbeiten rsuchungen des Eisens und der Schlacken in den verschiedenen Stadien des Puddel- (S. 202) haben gezeigt, dass beim Puddeln die Oxydation des gebundenen Kohlenstoffes, Schwefels, Mangans und Eisens mehr durch den gebundenen Sauerstoff der Schlacke usschläge geschieht, als durch den der Luft, welcher nur beim Einschmelzen besonders ist. Anfangs löst das Eisen den unverbundenen Kohlenstoff wieder auf, daher unter ang des Siliciums als Kieselsäure der Gehalt an gebundenem Kohlenstoff zunimmt und aphit verschwindet. Gleichzeitig oxydirt sich auch ein grosser Theil des Mangans. ndem diese Feinperiode beendigt ist, tritt die Kochperiode unter Abscheidung von ff und theilweiser Reduction von Eisen ein, wobei sich die abgeschiedenen Eisen- in dem Zustande des Stahls befinden. In der dritten Periode tritt unter weiterer ng die Bildung des Weicheisens ein und in ihr wird der wesentlichste Theil des Phos- ch Aussaigerung von Phosphoreisen und Ferriphosphat, die in die Schlacke gehen, den.

osphor wird beseitigt, indem man während des Puddelns in das geschmolzene Eisen Schafhäutl'sche Mittel, ein Gemenge von Braunstein, Kochsalz und Thon einträgt. chter trägt Bleiglätte besser zur Oxydation des Schwefels des Roheisens bei als n. Man hat auch durch Zusatz von Flussspath (Henderson's Process), von Jod oder en Jodverbindungen wie Jodkalium zum geschmolzenen Eisen, Phosphor und Schwefel on Jodverbindungen durch Verflüchtigung zu entfernen gesucht. Andere setzen Soda ¹⁾.

Entphosphorung des Eisens will Gordon (J. 1898) Cer, Thor u. dgl. seltene Erden — Zur Entschwefelung will Gauharou (J. 1897) Natriumcarbid zusetzen, Saniter Kalk und Chlorcalcium; letzteres Verfahren ist mit Erfolg im Martinofen versucht (176).

Bestreben, beim Puddelprocess die Handarbeit immer mehr durch mechanische Hilfs- ersetzen, führte zunächst zum Maschinenpuddeln und zur Construction des mecha- uddlers, dann, weil durch mechanische Mittel zum Ersatz der Handarbeit keine voll- efriedigenden Resultate erzielt wurden, zum Drehpuddeln, d. i. der beweglichen e. Weitaus die meisten Puddelwerke benutzen aber lediglich Handarbeit.

a verarbeitet das Stab- oder Schmiedeeisen, welches durch den Hammer von den befreit worden ist, auf Walzwerken zu Rundeisen, Quadrateisen, zu Blech und Draht; ht wird gezogen ³⁾.

Stabeisen, Schmiedeeisen, Schweisseisen, ist von hellgrauer Farbe, oder zackigem Bruche. Der Kohlenstoffgehalt beträgt meist 0,1 bis 0,8 Proc., von nur Spuren mechanisch beigemengt sind. (Vgl. Fig. 196 S. 220.)

miedeeisen wird im glühenden Zustande in kaltes Wasser getaucht nicht härter und nd bleibt schmiedbar. Es ist weit weicher als das weisse und hellgraue Gusseisen und leicht feilen, mit Meissel, Hobelmaschine u. dgl. bearbeiten; in der Weissglühhitze weich, so dass es geschmiedet und zwei Stücke durch Hammerschläge, durch Walzen sen zu einem einzigen vereinigt werden können. Diese Sch weiss barkeit nimmt Wachsen des Kohlenstoffgehaltes ab, die Härte nimmt mit dem Kohlenstoffgehalt zu. offarmes schmiedbares Eisen ist nicht härter. — Das durch die Herdfrischung oder ddeln erhaltene Stabeisen ist mehr oder weniger mit fremden Stoffen verunreinigt. macht das Eisen rothbrüchig, Silicium hart und mürbe (faulbrüchig), Phosphor ichig, d. h. es lässt sich zwar glühend verarbeiten, bricht aber beim Erkalten schon gen.

h Jüptner (J. 1897) verursacht nur jener Antheil des Phosphors, welcher beim Auf- Metalles in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure als Phosphorwasserstoff gasförmig ent- Kaltbruch, während die in verdünnten Säuren unlöslichen Eisenphosphide nur im Falle iemliche Grösse erreichen, bei der Weiterverarbeitung durch Drehen, Bohren u. s. w., e Härte unangenehm werden können. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt darin, nach Umständen verschiedener Theil des Gasammtphosphorgehaltes des Eisens und h in Form von Körnchen von Eisen- oder Manganphosphid abgeschieden hat, während

¹⁾ 1885, 53 u. 60; 1892, 188.

²⁾ Vgl. J. 1875, 89; 1877, 52, 1124; 1884, 106.

³⁾ Vgl. Karmarsch-H. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie (Leipzig, ner). 1888.

der Rest des Phosphors mehr oder weniger gleichmässig durch die Grundmasse vertheilt. Während dieser letztere Antheil, der durch verdünnte Säuren als Phosphorwasserstoffgas entwickelt wird, einen mächtigen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials ausüben, sind die durch die Grundmasse vertheilten und von derselben eingeschlossenen Theilchen Phosphide ohne Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Materials. Da das Eisenphosphid zweimal so viel Phosphor enthält, als das Eisenphosphid, muss die Abscheidung der Phosphidkörnchen durch die Gegenwart von Mangan erleichtert werden, d. h. das Mangan der schädlichen Wirkung des Phosphors entgegenwirken.

Das Puddelverfahren hat wesentlich an Bedeutung verloren, ja es wird wahrscheinlich durch das Siemens-Martinverfahren und das Bessemervverfahren (S. 202). Wie schwer erscheint auch die Verarbeitung von 350 k Eisen im Puddelofen gegen die von 1500 k der Birne.

Flusseisen. Neuerdings wird Schmiedeeisen auch gegossen (Mitisguss). Ausserdem liefert das Siemens-Martinverfahren und das Bessemervverfahren (S. 202) Massen von Eisen gleicher chemischer Zusammensetzung, wie Schmiedeeisen, zum Unterschied von Schweisseisen — Flusseisen genannt.

In Chemnitz ist seit 1890 eine Anlage zum Schmelzen von Schmiedeeisen in Betrieb, deren Leistungen sehr befriedigen. Die Giessereianlage umfasst 4 nach Art der Flusseisenschmelzöfen halb in den Fussboden eingebaute Schmelzöfen. Jeder Ofen (Fig. 167) wird mit 6 Tiegeln von je 60 k Inhalt besetzt, von denen gleichzeitig zwei auf Guss gebracht werden.

Fig. 167.

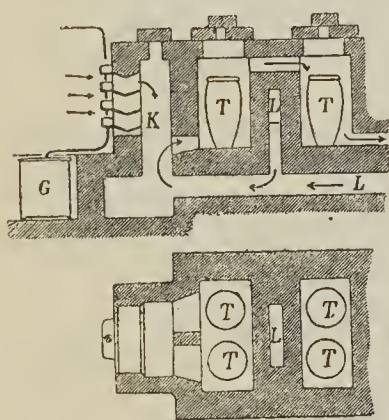
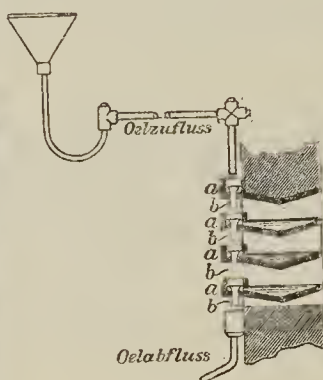


Fig. 168.



Die durch feuerfeste Deckel geschlossenen Tiegel *T* stehen in der Regel paarweise in den Verbrennungskammern, die durch lose aufliegende, mit Beobachtungsfenstern versehene Deckel geschlossen sind. Die Heizung erfolgt durch Minderdruck und zwar ist die aus gusseisernen Oeltroge bestehende Verbrennungsvorrichtung an der Vorderwand des Ofens eingebaut. Öl wird aus dem Oelbehälter zunächst an der vorderen Seite befindlichen Oeltrog des oberen gusseisernen Oeltroges zugeführt.

aus welchem es durch ein Ueberlaufrohr *b* in den Napf des nächsten Oeltroges u. s. w.; durch das Ueberlaufrohr des untersten Napfes gelangt das überfließende Öl nach dem Ablaufgefäss *G*. Die Verbrennungsgase durchstreichen unmittelbar die Oelkammern die Mischkammer *K*, in welcher sie mit der aus den Kanälen strömenden vorgewärmten Luft gemischt werden. In einem besonderen Einsatz wird der aus reinstem Schweisseisen bestehende Schrott in nussgrosse Stücke zerhackt und erhält nur bei Stahlgüssen entsprechende Zuschläge von Manganeisen u. s. w. Das im Tiegel geschmolzene Metall ist von einer schwachen Schlackenschicht bedeckt, die flüssig und so weiss, dass die Giesser und die sonst beim Giessen anwesenden Arbeiter tiefblaue Brillen tragen müssen.

Es entsprechen die Eigenschaften des Mitisgusses der Formgebung nach am ehesten dem Rothguss; das Mitismetall ist beim Giessen ausserordentlich geschmeidig, so dass auch komplizierte Formen gut ausfüllt und die gegossenen Stücke scharfe Abmessungen besitzen. Entsprechend der angewandten sehr hohen Wärme ist das Schwinden im Nachsaugen sehr gering. Die sonstigen Eigenschaften entsprechen genau denjenigen des Schmiedeeisens. In der Querschnittsfläche zeigt der gegossene unbearbeitete Stab grob krystallinisches Korn; bei der ersten Bearbeitung ist er sehr weich; er lässt sich leicht mit Feile und Meissel bearbeiten, da die Oberfläche der gegossenen, geschmiedeten oder gewalzten Stücken vorhandene härtere Oberflächenhaut abtrifft. Ausserdem erträgt er jede Bearbeitung mit dem Hammer; man kann ihn kalt ausrechnen, eine Feder abhämmern oder auch wie Nieteisen zusammenstauchen. Die Dehnbarkeit des gegossenen Mitisgusses ist unbegrenzt, seine Schweissbarkeit gleich der des am leichtesten schweisbaren Eisens. Die Festigkeit gegossener Stäbe beträgt rd. 26 k/qmm, die

p., die Contraction rd. 20 Proc. Wird jedoch das Material unter dem Hammer warm niedet, so nehmen jene Eigenschaften ganz bedeutend zu. Man kann dann ohne eine Bruchfestigkeit von 40 k/qmm, eine Dehnung von 20 Proc. und eine Con- von 50 Proc. erzielen, also etwa die gleichen Zahlen, die für bestes, zähstes Schweiss- en (J. 1892).

Nh Wedding (J. 1896) macht man das Flusseisen um so kohlenstoffreicher, je mehr Festigkeit auf Widerstand gegen Abnutzung ankommt. So wählt man solches zu guss mit 0,3 C, 0,35 Si, 0,8 Mn; für Maschinentheile mit 0,5 C, 0,2 Si, 0,5 Mn; für Stücke (Herzstücke, Cylinder u. s. w.) mit 0,8 C, 0,25 Si und 0,6 Mn; für Walzen mit Si, 0,7 Mn; für Kanonenlafetten mit 0,39 C, 0,32 Mn, 0,56 Si; zu Getrieben für grosse ke mit 0,55 C, 0,20 Si, 0,85 Mn. Flusseisenwaaren zeichnen sich Gusseisenwaaren isen gegenüber durch viel grössere Zugfestigkeit (bez. 12 und bis 70 k auf 1 qmm) und ung aus (meist 43 bis 60 k Zugfestigkeit, 14 bis 30 Proc. Dehnung und 40 bis 47 Proc. ittsverminderung). Wenn Zähigkeit besonders in Rücksicht kommt, so gibt man 36 Festigkeit bei 27 bis 40 Proc. Dehnung und 40 bis 70 Proc. Querschnittsverminderung, wenn bei nahezu Verzichtung auf Dehnung Festigkeit die Hauptsache ist, an 70 k und ir letztere. Man kann jetzt Waaren von einigen Kilogramm und solche von über 50 t herstellen bei Benutzung mehrerer Flammöfen, deren jeder durchschnittlich 15 t, 20 bis 22 t Fassungsraum hat. Schwierigkeiten beim Giessen macht die grössere ng des Flusseisens (6 und mehr Proc. gegen 3 bis 4 Proc. beim Gusseisen), welche die on Lunkern im Inneren herbeiführt, ferner die grosse Fähigkeit des Flusseisens, um Vasserstoff zu absorbiren, je heisser und kohlenstoffärmer dasselbe, in Folge dessen üsse entstehen, durch Zusatz von Mangan, Silicium oder Aluminium einzuschränken erhindern. Während Mangan dem Eisen eine grössere Absorptionsfähigkeit ertheilt, ei niederer Temperatur, d. h. beim Erstarren sich weniger Gase ausscheiden, so halten und Aluminium die Gase absorbirt und wirken noch mehr als Mangan darauf hin, dass räume sich vermindern (vgl. J. 1897, 239). Es muss jedoch neben Silicium oder Alu- immer Mangan (als Ferromangan zugesetzt) vorhanden sein, weil dasselbe den vom Eisen menen und die Festigkeit beeinträchtigenden Sauerstoff vollkommener wegnimmt, als und Aluminium.

5) Siemens-Martinverfahren.

Im Siemens-Martinverfahren geschieht die Entkohlung des Roheisens durch von Eisenerz und Eisenabfällen in einen Siemens'schen Flammofen (vergl. Fig. 169 (S. 198) zeigt den Durchschnitt eines solchen Ofens für 7 t mit Wärme- für Gas und Luft (S. 73). Schonwälder (J. 1892) setzt die Auflager des auf besondere Träger. Man unterscheidet, wie beim Bessemerverfahren, Ofen em¹⁾ und mit basischem Futter.

Der mit Dinassteinen gefütterte Ofen wird durch mehrere Tage bis zur Schmied- melzhitze langsam erhitzt, wobei sich die Herdsohle zu erweichen beginnt, dann behufs Verdichtung mit Eisenschlägeln bearbeitet wird. Dieser Vorgang igemal wiederholt, damit die Sohle während des Betriebes keine Risse bekomme. bringt man das Roheisen ein. Damit der im Roheisen befindliche Kohlenstoff erbrenne, benützt man manganhaltiges graues Roheisen, dessen Silicium- und gehalt den Kohlenstoff vor der Verbrennung schützt. Gewöhnlich pflegt die nmenge 10 bis 55 Proc. der ganzen Post auszumachen. Das geschmolzene und lacke bedeckte Eisen prüft man mit einem Haken, wobei die etwa noch nicht olzenen Theile in die Mitte des Metallbades gezogen, die an der Sohle haftenden aber vorsichtig abgelöst werden. Ist das Roheisen vollkommen geschmolzen, so et man das Metallbad und beginnt mit dem Zusatz der Stahlschienenenden und n Stahlabfälle. Die Schienenabfälle werden gewöhnlich partienweise im er- Zustande eingetragen. Man legt zuerst die grösste Partie ein und schliesst die amit das überhitzte Bad die Abfälle langsam auflöst. Sollte die inzwischen ent-

Vgl. J. 1892, 185; 1893, 243; 1897, 212.

Einsatz	E i s e n			S c h l a c k e					
	C	Mn	Si	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	FeO	CaO	MgO
1. Einsatz, bestehend aus: Vordernberger Roheisen (weiss), Löllinger Roheisen (grau), Stahlenden. Nach dem Einschmelzen	1,13	0,14	0,01	42,56	1,46	28,39	27,47	Sp.	—
2. Einsatz, bestehend aus: Radreifen, Drehspänen, altem Kesselblech, Altschienen. Nach dem Schmelzen des 2. Einsatzes	0,69	0,11	—	42,94	1,53	22,23	31,47	—	—
3. Einsatz, bestehend aus: Altschienen. Probe	0,27	0,13	—	48,03	1,76	18,48	30,15	0,78	—
Probe	0,20	0,12	—	47,87	2,34	19,53	29,99	—	—
Probe	0,12	0,08	—	48,90	2,01	19,37	28,88	—	—
6. Zusatz von 120 k Silicium- mangan. Stichprobe des fertigen Eisens.	0,31	0,45	0,01	49,63	—	20,89	25,42	—	—

Fig. 170.

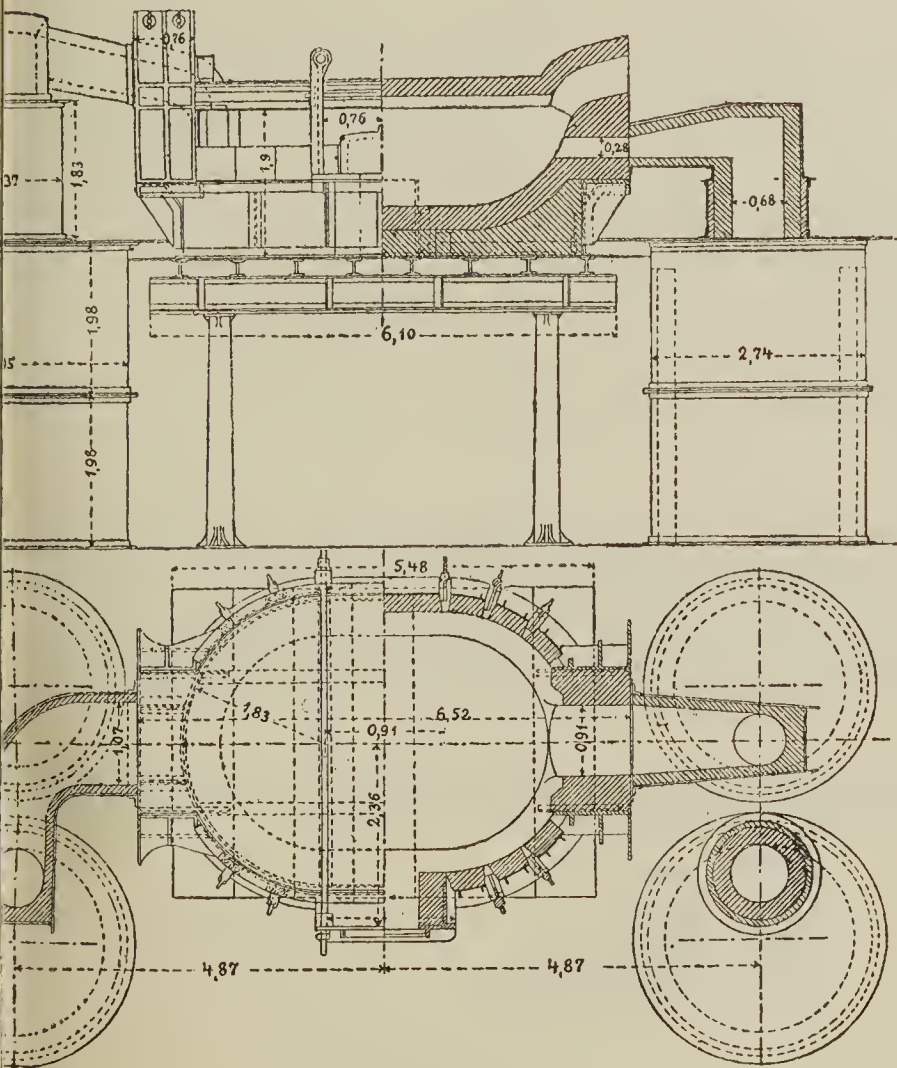
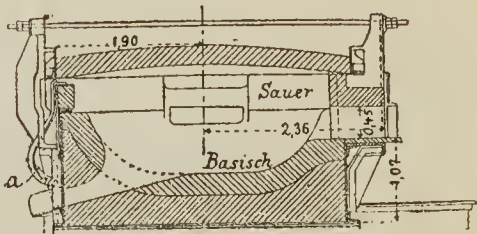


Fig. 171.

Fig. 172.



Theil der Wände wird aus gewöhnlichen sauren Steinen gebildet, die von dem basischen Futter durch eine Lage von Chromeisenstein oder etwas Retortenkohle, mit Kalk oder Magnesia und Theer gemischt, getrennt sind.

Ist der Ofen gehörig angeheizt, so breitet man auf dem Herde 5 bis 10 Proc. des Eisensatzes gebrannten Kalk oder die entsprechende Menge Kalkstein aus und setzt dann das Roheisen und die Eisen- und Stahlabfälle ein. Nach Schmelzung der Stoffe lässt man die wallende

so lange unberührt, bis sie sich von selbst beruhigt, und zieht sie durch die Thüre ab. Zeigt die Schöpfprobe, dass der Phosphor noch nicht ausgeschieden ist, so füllt man neuerdings Kalkstein nach und gibt zur

Beförderung der Oxydation des Phosphors entweder reine Eisensteine oder mit gebundenen Walzensinter in Form von gebrochenen Ziegelstücken in das Metallbad. Wenn das Metallbad vollkommen zu kochen aufhört, rührt man es auf und die von Neuem gebildete sehr zähe Schlacke ab; wenn sich das Material jetzt den gewünschten Härtegrad entsprechend erweist, so gibt man in das Metallbad zu Desoxydation Ferromangan, zum Zwecke der Entgasung aber, wenn sich eine nöthig erweisen würde, Ferrosilicium zu. Das letztere wird häufig erst in der letzten Charge hinzugefügt.

Zeigt sich das Metallbad sehr kochend, dann kommt sowohl das Ferromangan als auch das Ferrosilicium im erwärmten oder kalten Zustand in die Pfanne: wenn aber das Metallbad sich matt zeigt, so gibt man entweder nur das eine abschliessende Material oder beide im geschmolzenen oder erwärmten Zustand zu. Nach dem Eintragen des Materials in das Metallbad aufzurühren, damit die Vermischung eine vollkommene sei. Die Menge des verwendeten Ferromangans pflegt gewöhnlich 1,2 bis 1,6 Proc. der aufzuarbeitenden Eisenmaterialien auszumachen. Die Ferrosiliciummenge schwankt gleichfalls zwischen 1,2 bis 1,6 Proc. Statt Ferromanganzusatz verwendet man vielfach 0,01 bis 0,02 Proc. Aluminium für Stahl, für Flusseisen 0,01 bis 0,1 Proc. Der Aluminiumzusatz soll nicht zu gross zu machen, dass das in der Kelle befindliche Metall sich merklich weder heben noch senkt, wobei man lieber einige kleine Blasen wie die grossen Hohlräume hat (J. 1896, 219). Krupp (J. 1896) will zur Desoxydation Aluminium oder Magnesium zusetzen. Bewährt hat sich die Kohlung mit Kohlenpulver (S. 209).

Nach dem Abstiche ist so wie beim sauer gefütterten Ofen die Sohle des Arches herdes von anhaftenden Eisen- und Schlackentheilen zu reinigen; die ausgefressenen Stellen werden je nach ihrer Beschaffenheit entweder mit trockenem Dolomit oder mit Magnesitmehl ausgebessert; die Stichöffnung wird gereinigt, abgeschlossen, und die neue Beschickung beginnen kann. Die Dauer einer Schmelze nimmt 5 bis 7 Stunden in Anspruch; die Zeitdauer hängt im Allgemeinen von der Grösse des Metallbades ab, sie kann bei einem grossen Metallbad auch 12 Stunden betragen. (Vgl. J. 1898, 219).

Das basische Martinverfahren ist besonders empfehlenswerth für Eisen, welches arm an Phosphor ist, um in der basischen Bessemerbirne verarbeitet zu werden, aber reich daran, um für den sauren Process Verwendung finden zu können, also für ein saures Eisen, welches zwischen 0,1 und 1,5 Proc. an Phosphor enthält. (Vgl. J. 1893, 250).

Thomasschlacke im Martinbetrieb lässt sich nach Thiel (J. 1898) erzeugen durch die Vertheilung der Frischarbeit auf zwei Oefen, indem man im oberen Ofen den Phosphorsatz an Kalk bez. Kalksteinzuschlag sehr niedrig bemessen kann, da eine vollkommene Phosphorung nicht angestrebt wird. Dadurch erzielt man eine phosphorsäurereiche, kieselsäurereiche und verhältnissmässig eisenarme Schlacke, also ein in Folge seiner chemischen Zusammensetzung und des dadurch bedingten hohen Procentsatzes an citratlöslicher Phosphorsäure wirksames Düngemittel. —

Bei Mitverwendung von Eisenerzen werden 20 bis 75 Proc. des darin enthaltenen Eisens als Flusseisen gewonnen (J. 1893, 250). Zu einem Versuche wurden z. B. verwendet:

5000 k Roheisen,
1200 „ Erze,
650 „ Kalkstein,
25 „ Ferromangan.

Das Roheisen enthielt:

Silicium	2,10 Proc.
Mangan	2,74 „
Phosphor	0,062 „
Kohlenstoff	2,94 „
Kupfer	st. Spur
Schwefel	0,015 „

Rotheisenstein hatte folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	8,76 Proc.
Thonerde	1,49 "
Kalk	3,80 "
Magnesia	0,75 "
Phosphor	0,11 "
Schwefel	Spur
Kupfer	Spur
Mangan	0,57 "
Eisen	59,68 "

erhaltene Schlacke:

Kieselsäure	25,20 Proc.
Thonerde	2,13 "
Kalk	38,85 "
Magnesia	11,77 "
Phosphor	0,37 "
Schwefel	Spur
Manganoxydul	11,95 "
Eisenoxydul	11,45 " (Fe = 8,84 Proc.)

Flusseisen enthielt:

Silicium	0,067 Proc.
Mangan	0,360 "
Phosphor	0,019 "
Kohlenstoff	0,231 "

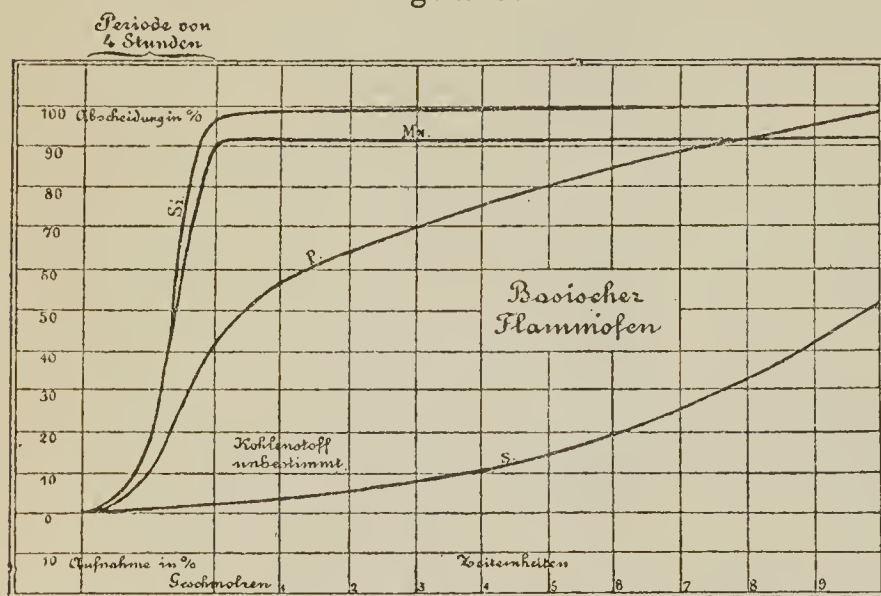
fassende Versuche wurden an einem Martinofen für 5 t mit basischer Zusetzung
rt, indem 2 Beschickungen aus 60 Th. Roheisen, 30 Th. Stahlschrott und
piegeleisen, und eine dritte aus 70 Th. Roheisen, 30 Th. Stahlschrott und
piegeleisen geschmolzen wurden. Nachdem die Masse in Fluss war, wurde jede
unde eine Metall- und eine Schlackenprobe herausgenommen, ausserdem eine
nprobe, A, nachdem die Beschickung zu 1/3 und eine zweite, B, nachdem sie
nolzen war, untersucht:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	Stahl
ff .	1,760	1,680	1,390	1,260	0,840	0,510	0,400	0,220	0,090	0,075	0,075	0,070	0,140
. .	0,075	0,075	0,070	0,090	0,080	0,060	0,060	0,040	0,035	0,030	0,018	0,010	Spur
. .	1,400	1,370	1,320	1,110	0,990	0,900	0,810	0,700	0,620	0,460	0,180	0,085	0,075
. .	0,100	0,100	0,115	0,090	0,100	0,080	0,090	0,075	0,085	0,100	0,125	0,120	0,370
. .	0,180	0,169	0,162	0,150	0,145	0,140	0,145	0,147	0,137	0,133	0,120	0,111	0,089

Schlacke	A	B	1	2	3	4	5	6	7	8	13
re	14,40	—	23,60	—	—	—	—	—	—	—	17,40
l	6,81	0,40	0,73	3,80	0,77	0,90	2,60	2,30	1,60	1,17	1,64
dul	44,20	21,50	8,07	6,75	7,28	6,21	6,35	7,38	4,77	5,31	4,53
.	6,80	—	7,00	—	—	—	—	—	—	—	7,50
ydul	2,04	—	8,15	—	—	—	—	—	—	—	4,60
.	14,00	—	38,10	—	—	—	—	—	—	—	44,00
.	0,84	—	1,28	—	—	—	—	—	—	—	2,80
säure	10,00	—	12,45	—	—	—	—	—	—	—	15,75
n	38,90	17,09	6,79	7,93	6,10	5,40	6,90	7,41	4,80	4,90	4,63

Die Ausscheidung der Stoffe aus dem Eisen in dem basischen Flammofen, dem basischen Birne und dem Puddelofen ist in den Schaulinien, Fig. 173 bis 175 dargestellt. Die Vorgänge in dem basischen Flammofen haben, wie die Linien zeigen, die grösste Aehnlichkeit mit denen im Puddelofen.

Fig. 173.



laufen in gleicher Weise, ein Unterschied besteht nur in der der abgeschiedenen Stoffe. In dem Siemens'schen Verfahren werden 18 bis 19 Proc. des Phosphors mehr abgeschieden als im Puddelofen, während umgekehrt dieser 5 Proc. des Schwefels oxydirt als ein basischer Flammofen. In beiden Oefen werden in den beiden ersten Zeiteinheiten das ganze Silicium und Mangan in die Schlacken übergeführt, etwa 40 Proc. Phosphor etc. Die Linien, welche die Oxy-

Fig. 174.

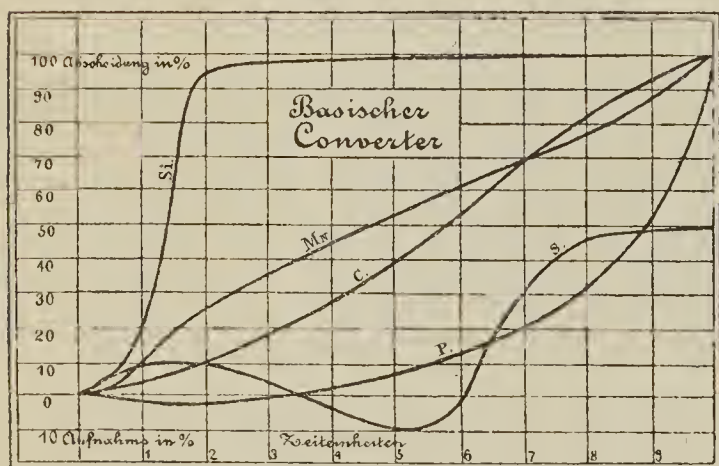
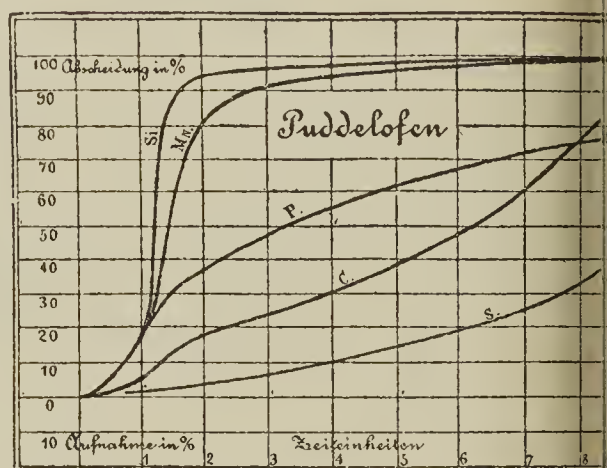


Fig. 175.



in der basischen Birne anzeigen, nehmen einen ganz andern Verlauf als die des basischen Flammofens, obwohl die Resultate gleich sind, welche durch die Oxydation erzeugt werden. Nur die Siliciumlinie gleicht denen der anderen Processe. Die Abscheidung des Kohlenstoffs im basischen Flammofen ist so unregelmässig, dass dieselbe nicht als eine Linie dargestellt werden konnte.

6) Bessemerverfahren.

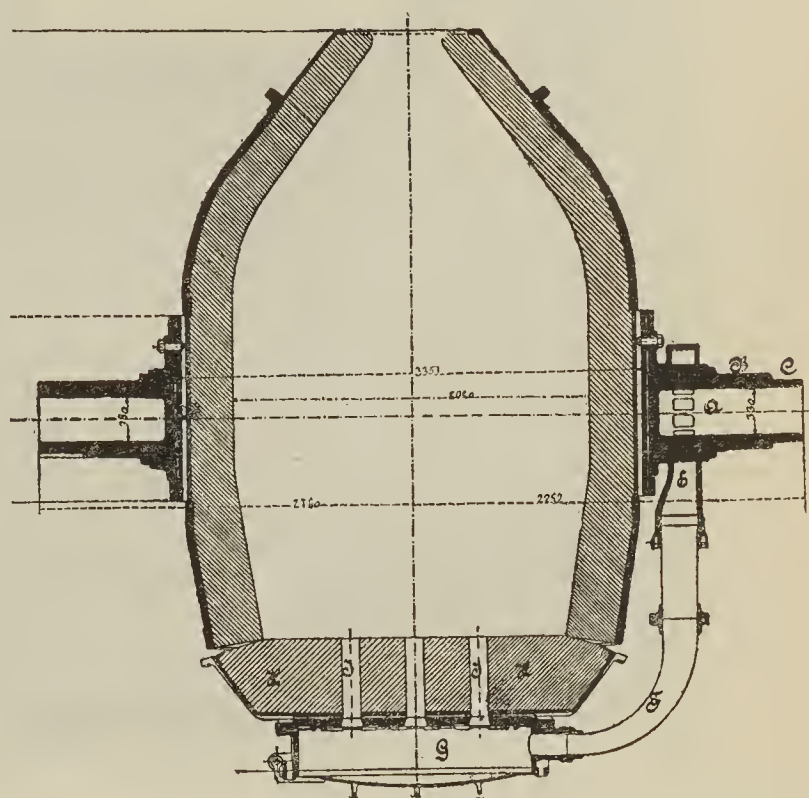
Bei dem von J. Bessemer¹⁾ in Sheffield im J. 1856 erfundenen Verfahren zur Stahlbereitung (Bessemeren, Windfrischen) wird in flüssiges Roheisen gepresste Gase Luft geleitet, wobei sich dann ohne Zuthun besonderen Brennstoffes durch Verbrennung von Silicium, Mangan und Eisen eine zur Unterhaltung des Processes hinreichende Temperatur erzeugt und Ferrosilicat sich bildet, welches Oxyduloxyd aufnimmt, wie bei den anderen Frischprocessen dadurch oxydirend auf den Kohlenstoff und sonstige fremde Beimengungen wirkt. Phosphor wird nur beim basischen Bessemerverfahren, Schwefel in nur sehr geringer Menge, Kupfer, Nickel und Kobalt werden

1) J. 1885, 76; 1886, 125; 1887, 363; 1890, 305; 1894, 209; 1897, 226.

Apparat besteht aus einem birnenförmigen Gefäß (Retorte, Frischbirne, Converter) von Eisenblech, innen mit feuerfester Masse ausgekleidet und um zwei Zapfen drehbar. Eine für 15 bis 18 t Roheisenfüllung bestimmte Birne hat einen lichten Durchmesser von 2,62 m, eine lichte Höhe von 4,44 m und einen Innendurchmesser von 3,353 m. Der hohle Windzapfen *A* (Fig. 176) ist durch einen Ring an dem mittleren, den Converter umschliessenden Ring befestigt. *B* ist der untere, *C* der Kuppelungszapfen, durch eine Stopfbüchse mit einer Rohrleitung luftdicht verbunden. Durch diese Leitung tritt der Wind aus dem Converter. Der Wind tritt durch eine Anzahl rechteckiger Öffnungen *D* in den Ringkanal, durch welchen sich nach unten die aus Eisenblech hergestellte Rohrleitung erstreckt, welche in die unter dem Converter befindliche Windkammer mündet. Von hier bläst die Luft durch die Düsen *E*, mit je 10 Bohrungen von einem lichten Durchmesser versehen, in den Converter. Oft sind auch mehr Düsen.

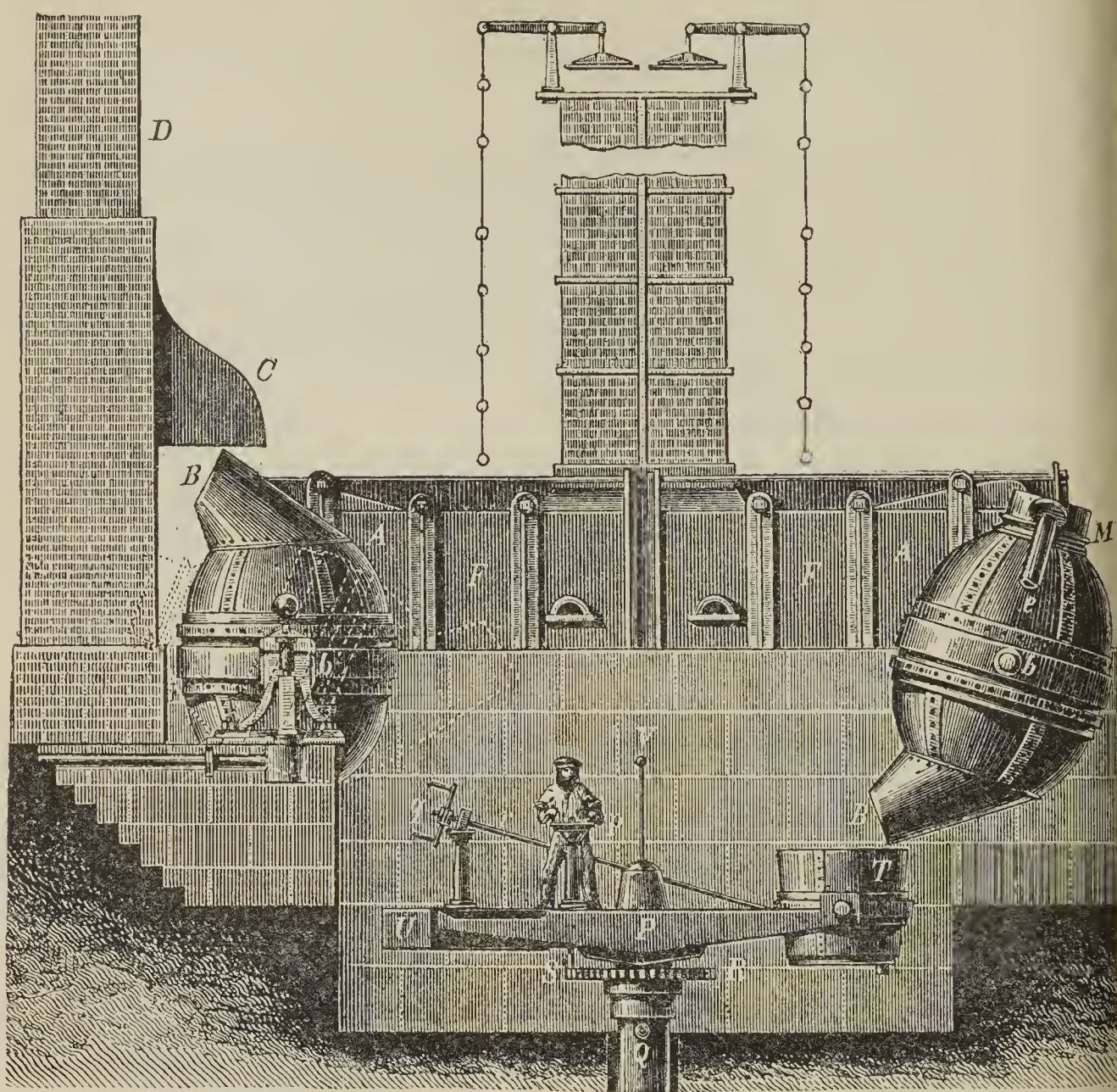
Polöfen geschmolzen in einer Rinne durch den Hals der um etwas mehr als 90° in Birne *A* (in Fig. 177 links punktirt angedeutet) so in dieselbe eingelassen, dass nicht in die Düsenöffnungen im Boden eintritt und diese verstopft. Hierauf wird die aufgerichtet und der Wind angelassen, welcher eine so starke Pressung (1,4 bis 2 Atm.) haben muss, dass er dem in die Düsenöffnungen eindringenden Eisen hinreichenden Widerstand leistet und sich in feinen Strahlen darin vertheilt. In der damit verbundenen ersten Periode (Fein- oder Verschlackungsperiode) oxydiren sich Mangan und ein Theil Eisen, es entsteht eine aus Eisen- und Manganoxydul bestehende Schlacke und der Graphit geht in chemisch gebundenen Kohlenstoff über, ohne dass erhebliche Mengen davon verbrennen. Als Kennzeichen zur Beurtheilung des fortschreitenden Processes dienen hauptsächlich die Beschaffenheit der aus der Oefnung *B* in den Schornstein *CD* tretenden Flamme, der Funken und des Aussehens sowie auch das Verhalten der Flamme im Spectroskope und das Aussehen gelegener Proben. Während etwa der ersten 4 Minuten ist keine Flamme sichtbar, zeigt sich in den folgenden beiden Minuten eine kleine gespitzte Flamme und nach weiteren 3 Minuten eine unstäte Flamme mit Explosionen, während in diesen drei Zeit-

Fig. 176.



punkten mittels des Spectroskops anfangs ein schwaches continuirliches Spectrum Funken glühenden Metalles, dann ein helles Spectrum mit Natriumlinienblitzen

Fig. 177.



zuletzt ein helles Spectrum mit bleibender Natriumlinie, rother Lithiumlinie und Kaliumlinien hervortritt.

Mit den Explosionen beginnt die zweite Periode (die Eruptions- oder Kperiode), in welcher durch das jetzt reichlich gebildete Eisenoxyduloxyd der Kohlenstoff verbrannt wird, in Folge heftiger und reichlicher Kohlenoxydgasbildung die Flamme aufsteigt (kocht) und Schlacken- und Eisentheilchen lebhaft aus dem Halse der Röhre geworfen werden. Die Flamme wird hell und dicht, dann nach unten hell und dünn, während vor dem Spectroskop neben den erwähnten Linien helle Kohlenoxydlinien in Roth, Grün und Blau, dann die hellen Kohlenoxydlinien in Grün deutlich hervortreten. Nach etwa 14 Minuten von Beginn des Processes an ist diese Periode beendigt, in der nun folgenden dritten Periode (Garfrischperiode) ist das Feuer ruhiger geworden, die Eruptionen haben aufgehört und es wird neben dem noch ständigen Kohlenstoff viel Eisen verbrannt, welches sich, indem die Flamme weißer und kleiner wird, an einem lebhaften Funkenregen zu erkennen gibt. Mit dem Verschwinden der Flamme und dem Uebergang der grünen Kohlenoxydlinie in ein continuirliches Spectrum ist der Kohlenstoff nach etwa 18 bis 20 Minuten verbrannt und oxydirtes Eisen da. Das Eisen ist am Ende der dritten Periode als entkohltes Eisen (als Schmiedeeisen) vorhanden. Will man nun Stahl darstellen, so wird

g bei abgestelltem Winde die Birne geneigt und durch deren Hals so viel manganreiches Spiegeleisen oder Ferromangan hinzugesetzt, dass man Stahl n bestimmten Kohlenstoffgehalt erhält. Hierauf richtet man die Birne wieder lässt sich entweder die Massen nur mischen oder leitet noch einen Augenblick en Mischens wegen Wind durch. Nun wird die Birne gekippt (rechts) und hene Stahl in die Giesspfanne *T*, und von dieser mittels des hydraulischen *P* in die Formen gegossen. Durch Getriebe *p* und Räder *S* und *R* kann der m seinen Zapfen *Q* gedreht, mittels *qr* die Pfanne *T* gekippt werden. Die d *V* soll den Arbeiter schützen, das Gegengewicht *U* die Platte *P* im Gleich- halten. —

Amerikanische Stahlwerke arbeiten mit niedrigem Siliciumgehalte. Folgende Zu- ellung zeigt den Gang einer Hitze und die dazu gehörende Schlacke in South

	M e t a l l					S c h l a c k e								
	C	Si	S	P	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	P	S
er.	3,10	0,98	0,06	0,101	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sec.	2,94	0,63	0,06	0,104	0,09	42,40	5,63	4,31	40,29	6,54	1,22	0,36	0,008	0,009
2 Sec.	2,71	0,33	0,06	0,106	0,04	50,26	5,13	0,96	34,24	7,90	0,91	0,34	0,008	0,009
3 Sec.	1,72	0,03	0,06	0,106	0,03	62,54	4,06	1,93	21,26	8,79	0,88	0,34	0,010	0,014
4 Sec.	0,53	0,03	0,06	0,107	0,01	63,56	3,01	2,63	21,39	8,88	0,90	0,36	0,014	0,008
5 Sec.	0,04	0,02	0,06	0,108	0,01	62,20	2,76	2,90	17,44	13,72	0,87	0,29	0,010	0,011
6.	4,64	0,35	0,00	0,139	14,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7.	0,45	0,04	0,06	0,109	1,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Fig. 178 zeigt diese in Schaulinien; Gleich zeigt Fig. 179 lischen Typus mit Anfangstemperatur dem Siliciumgehalt, den deutschen mit hoher Anfangs- tur und hohem Sili- alt, Fig. 181 den lischen Typus mit Siliciumgehalt und anfangstemperatur. — herzusehen war, ver- die kleinen Mengen andenen Silicium und nicht der schnellen on des Kohlenstoffes zuwirken, ungeach- sehr niedrigen An- peratur. Die hohe temperatur der deut- und schwedischen lässt die Verbrennung

Fig. 178.

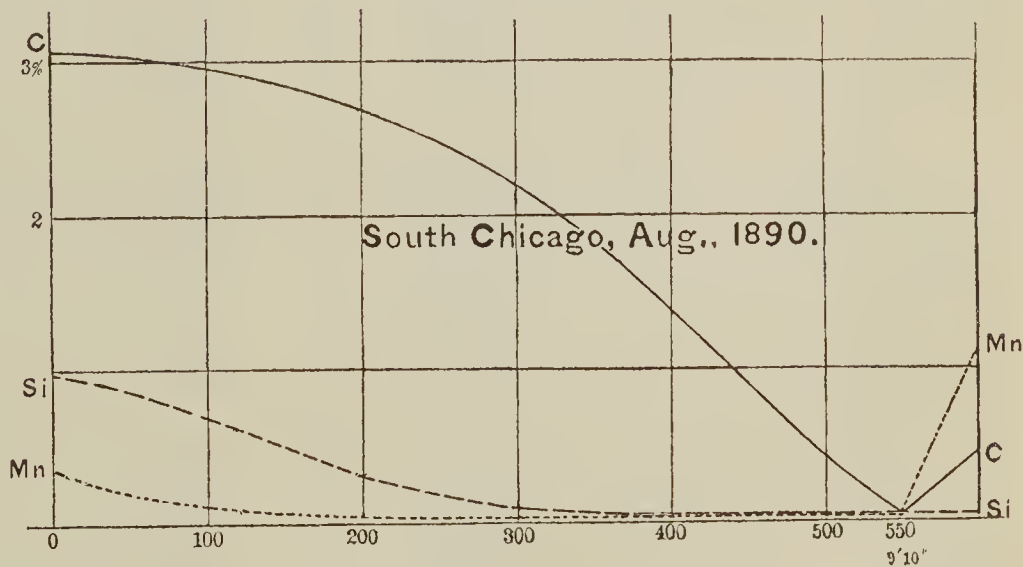
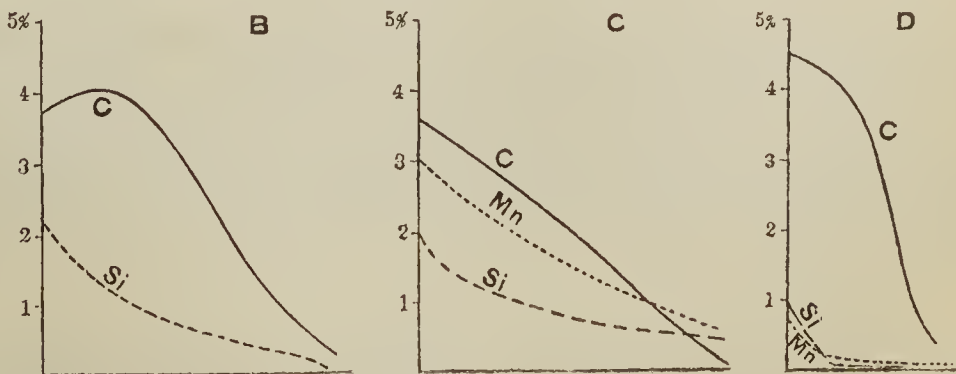


Fig. 179.

Fig. 180.

Fig. 181.



des Kohlenstoffes sofort eintreten, bei den englischen dagegen steigt in Folge der niedrigen Temperatur und des hohen Siliciumgehalts anfangs der Kohlenstoffgehalt (vgl. J. 1890, 325). Tholander macht auf den Stickstoffgehalt des Bessemerstahls aufmerksam.

Dahlems hat den Bessemerprocess in vier schwedischen Hütten analysirt und verfolgt.

		Langshyttan	Nykroppa	Bangbro	Westar
Roheisen.					
Kohlenstoff		3,94	4,35	4,00	4,2
Silicium		1,14	0,88	1,02	1,0
Mangan		0,64	1,15	1,83	5,1
Metall.					
I. Probe	Zeit	2 Min. 15 Sec.	2 Min. 30 Sec.	3 Min.	4 Min. 1
Kohlenstoff		4,02	4,01	4,03	4,0
Silicium		0,04	0,10	0,03	0,4
Mangan		0,12	0,15	0,22	3,2
II. Probe	Zeit	4 Min. 30 Sec.	5 Min. 30 Sec.	4 Min. 45 Sec.	8 Min. 3
Kohlenstoff		1,10	1,00	0,90	1,3
Silicium		0,03	0,05	0,03	0,1
Mangan		0,12	1,15	0,12	0,8
III. Probe	Zeit	5 Min. 30 Sec.	6 Min. 30 Sec.	5 Min. 45 Sec.	9 Min. 2
Kohlenstoff		0,05	0,08	0,10	0,5
Silicium		0,01	0,04	0,03	0,0
Mangan		0,06	0,08	0,09	0,4
Schlacke.					
I.					
Eisenoxyd		34,72	13,50	14,20	4,2
Manganoxyd		13,95	29,76	26,31	46,3
Magnesia		0,24	0,23	0,22	0,5
Kalk		2,60	0,42	0,62	1,2
Thonerde		0,78	2,28	2,86	3,0
Kieselsäure		48,76	53,26	55,26	45,8
II.					
Eisenoxyd		21,08	9,34	18,52	6,2
Manganoxyd		13,48	23,70	31,01	52,2
Magnesia		0,30	0,28	0,14	0,2
Kalk		3,25	0,60	0,38	0,7
Thonerde		0,98	3,90	2,70	2,4
Kieselsäure		59,82	62,34	47,20	39,0
III.					
Eisenoxyd		35,82	30,60	31,19	9,4
Manganoxyd		12,29	21,39	25,43	48,9
Magnesia		0,21	0,21	0,11	0,4
Kalk		2,35	0,38	0,32	1,0
Thonerde		0,72	2,14	2,24	2,9
Kieselsäure		48,48	44,54	40,50	37,6

Die Kleinbessemerie in Birnen von 300 bis 600 k Inhalt hat in Deutschland noch wenig Eingang gefunden (J. 1894, 211; 1896, 147; 1898, 146).

Beim basischen Verfahren¹⁾ wird die Birne mit aus einem Gemisch stark gebranntem Dolomit und wasserfreiem Theer gepressten Steinen ausgesetzt. Der auswechselbare Boden wird aus derselben Masse um den Düsen entsprechende hö

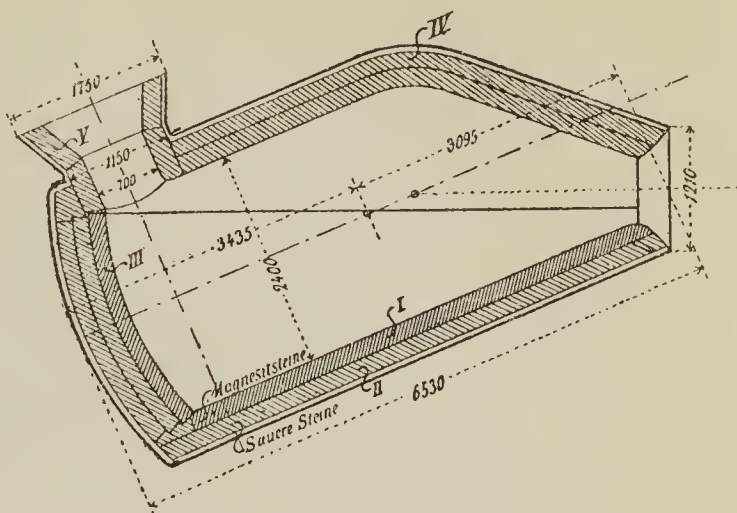
1) Vgl. J. 1880, 33 u. 66; 1881, 37 u. 46; 1882, 106; 1883, 101, 129 u. 136; 1884, 1885, 81; 1886, 141; 1887, 362; 1888, 263; 1893, 261; 1894, 201; 1896, 143; 1897, 233.

eine Nadeln herum eingestampft. Der Boden hält 25 bis 40, die Seiten-
150 bis 200 Hitzen aus. Man gibt in die vorgewärmte Birne gebrannten
eva 10 Proc. des Eisens, lässt das
zliessen und bläst.

Da von den Hochöfen gelieferte
nicht gleichmässig. Er ist daher
es stlicher Fortschritt, das Eisen aus
Hochöfen in Roheisenmischer
(I) abzulassen, aus welchen dann
es merbirnen gefüllt werden¹⁾. Der
es fasst 100 bis 150 t Roheisen.
es werth ist hier die Abscheidung
es fefel als Schwefelmangan (J. 1891,
1893, 269; 1894, 194 u. 201).

Das Roheisen für das basische Ver-
soll folgende Zusammenstellung

Fig. 182.



Phosphor	1,90 bis 2,70 Proc.
Mangan	1,10 " 2,00 "
Silicium	0,20 " 0,50 "
Kohlenstoff	3,20 " 3,60 "
<hr/>	
	6,40 bis 8,80 Proc.

Bonders soll der Siliciumgehalt nicht über 0,5 Proc. betragen (J. 1896, 156).
Fickener (J. 1884, 140) zeigte, dass zunächst der Gehalt an Silicium und
abnimmt, dann der an Kohlenstoff und endlich der an Phosphor und Mangan,
da letztere nicht schon mit dem Silicium verschwunden ist. Die Entfernung
stoffe ist die Folge ihrer Oxydation und der Eigenschaft der Oxydationsproducte,
dem flüssigen Eisen zu sondern, was aber nur dann vor sich gehen kann, wenn
abscheidenden Stoffe unter den obwaltenden Umständen nicht wesentlich auf
zersetzend einwirken. Versuche ergaben, dass der Kohlenstoff wesentlich als
oxyd entweicht, mit einem nur geringen Gehalte an Kohlensäure, welcher so be-
trägt, dass die Sauerstoffabgabe der Kohlensäure an das Eisen ausgeglichen wird
die Kohlenstoffabgabe des Kohlenoxydes an das Eisen. Der Phosphor wird zu
Phosphorsäure oxydirt, gleichzeitig mit so viel Eisen, dass ein phosphorsaures Eisen-
entsteht, in welchem 3 At. Eisen auf 1 Mol. Phosphorsäure enthalten sind.
Verbindung der Phosphorsäure mit geringerem Eisengehalte kann sich aus dem
Eisen nicht absondern, da sie von demselben zersetzt werden würde. Das
wird in Kieselsäure übergeführt, welche wie die Phosphorsäure als Oxydul-
ung in die Schlacke geht, wohl auf 1 Mol. Kieselsäure 1 At. Eisen oder Mangan
bind. Der in die flüssige Masse eintretende Sauerstoff wird zunächst sämtliche
theile derselben verbrennen, mit denen er gerade in Berührung kommt und zwar
rascher, je höher die Temperatur (J. 1897, 228); aber von den entstehenden
ungen können nur solche unzersetzt bleiben, welche mit der flüssigen Masse zu-
beständig sind. So lange Silicium vorhanden ist, vermindert sich der Kohlen-
halt nicht; es wird entstehendes Kohlenoxyd zersetzt werden unter Bildung von
und Kohlenmetall. Das Siliciumeisen wirkt so reducirend, dass es aus dem
in Eisenoxydulsilicat einen Theil des Eisens zu Metall reducirt. Das leichter
bare Phosphat kann nicht bestehen bleiben: es zersetzt sich mit Siliciummetall

J. 1894, 196; 1896, 146; 1897, 233.

zu Silicat und Phosphormetall; eine Abnahme des Phosphors findet nicht statt, so Silicium vorhanden ist. Aehnlich wie durch Silicium der Phosphor wird das durch Mangan vor Oxydation geschützt; das Hauptproduct der Oxydation ist zu zweifach kieselbares Manganoxydul. Nach der Entfernung des Siliciums kann Kohlenoxyd auftreten mit einem gewissen Gehalte an Kohlensäure, welcher sich mit Abnahme des Kohlenstoffes im Eisen etwas vermehren wird. Phosphorsaures Mangan-Eisenoxydul bildet sich noch nicht in erheblichem Maasse, aber doch schon in merkbarer Menge: das entstehende wird grösstentheils durch das noch vorhandene Kohleneisen reducirt. Diese Reduction kann nur unter der Annahme dem Gehalte von Kohlenoxyd und Kohlensäure zugeschrieben werden, dass die reducirende Wirkung des Gasgemenges bei Steigerung der Temperatur erheblicher wächst als die des Kohleneisens. Gegen die Annahme, dass Kohlenoxyd reducierend auf phosphorsaures Manganoxydul wirke, spricht ferner der geringe Phosphorgehalt des aus den verschiedenen Schlacken ausgesuchten metallischen Eisens. Ist Kohleneisen das Reduktionsmittel, so trifft das entstehende Phosphoreisen gleich mit Eisen zusammen und es ist keine Veranlassung vorhanden zur Bildung von an Phosphor reichem Eisen. Ist der Kohlenstoff verschwunden, so geht die Absonderung des phosphorsauren Eisens vor sich. Das Schwefeleisen bleibt auch nach der Entphosphorung unzersetzt. Nach der Bildung des Spiegeleisens nimmt der Phosphorgehalt des Eisens durch Reduction von phosphorsaurem Eisenoxydul durch Kohleneisen zu. Fig. 183 zeigt diese Veränderungen des Eisens und Fig. 184 die der Schlacke bei einem Versuche in Hörde (vgl. S. 199).

Fig. 183.

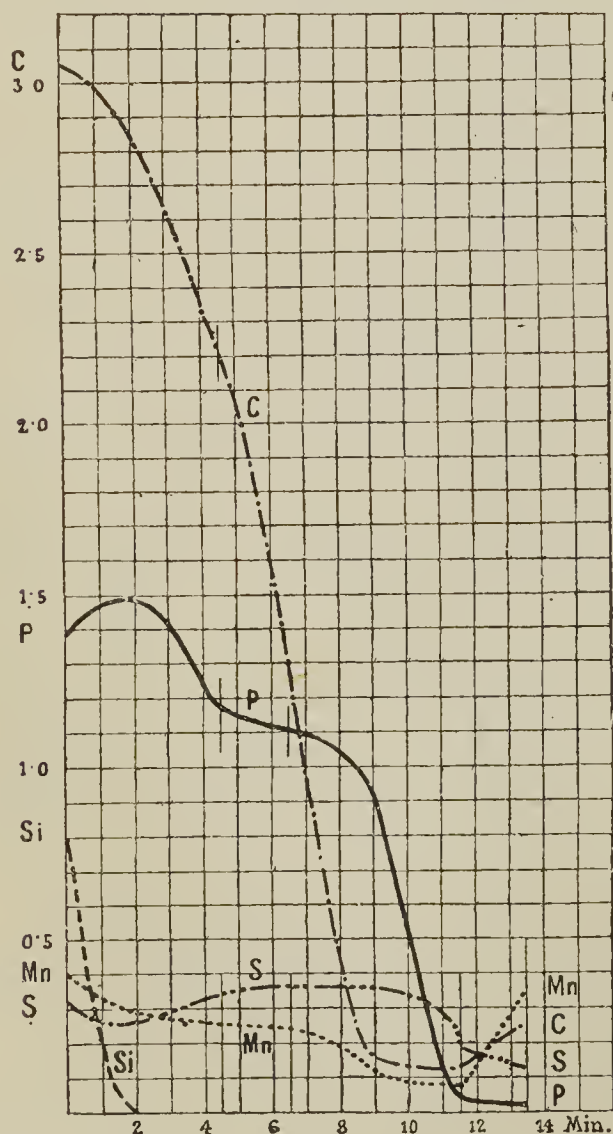
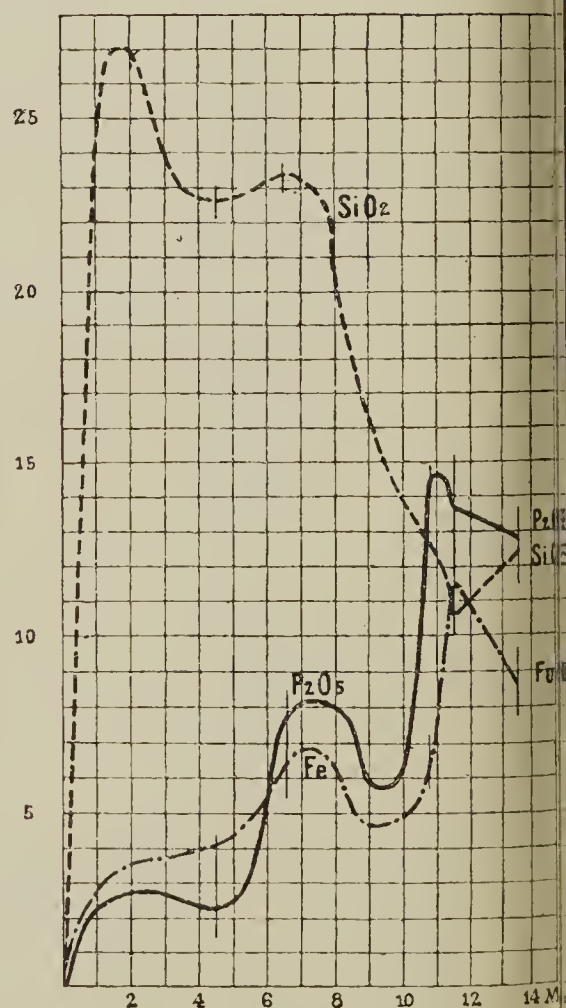


Fig. 184.



Nach Hilgenstock (J. 1886, 129) ist das vierbasische Kalkphosphat, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$, der Träger des basischen Verfahrens. Bei einem Roheisen, welches mit 3

1 Proc. Mangan, 0,15 Proc. Silicium, 2,7 Proc. Kohlenstoff und 0,15 Proc. in die Birne gelangt, ist das Silicium sehr bald fort, es beginnt die Ver- des Kohlenstoffes und mit ihr die Oxydation des Mangans und auch des, so dass nach der Entkohlung des Bades dasselbe noch 0,01 bis 0,02 Proc. 0,10 bis 0,15 Proc. Kohlenstoff, 0,2 bis 0,3 Proc. Mangan, 1,5 bis 2 Proc. 0,10 bis 0,12 Proc. Schwefel enthält. Nach der nunmehr beginnenden Ent-ungsperiode, während welcher meistens ein Kühlen des Metalles nöthig werden gt das Bad 0,008 bis 0,01 Proc. Silicium, 0,06 bis 0,14 Proc. Kohlenstoff, 0,25 Proc. Mangan, 0,05 bis 0,07 Proc. Phosphor, 0,08 bis 0,09 Proc. , aber auch schon bis 0,3 Proc. Sauerstoff.

Nach der Reduction des Bades durch Ferromangan führt dasselbe als fertiger 0,008 bis 0,01 Proc. Silicium, 0,10 bis 0,20 Proc. Kohlenstoff, 0,35 bis 0,45 Proc. 0,06 bis 0,09 Proc. Phosphor, 0,04 bis 0,06 Proc. Schwefel.

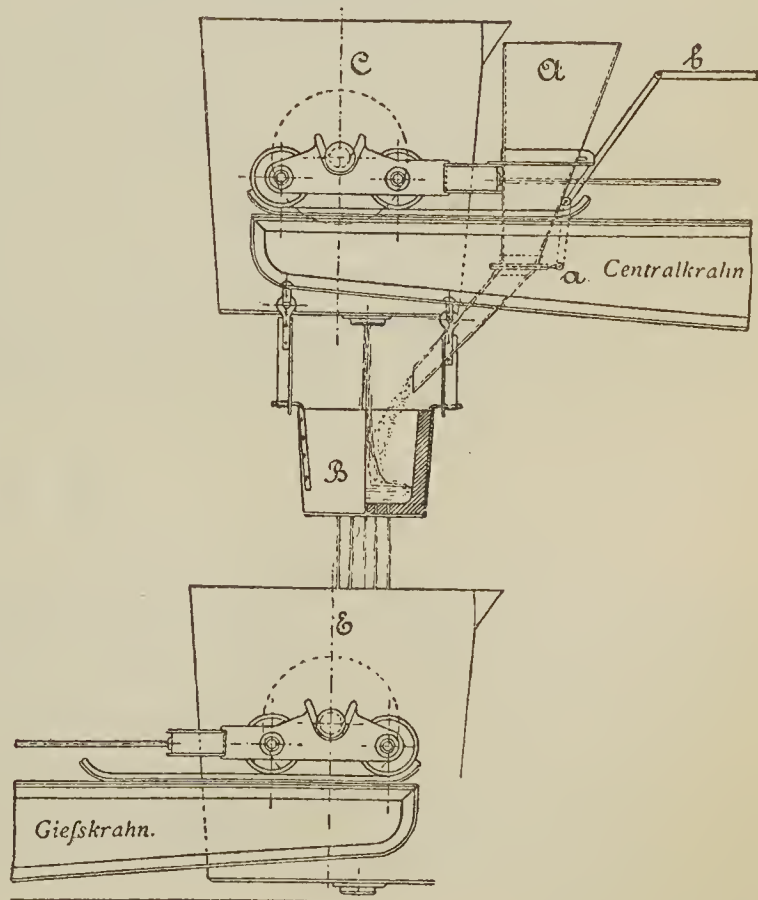
Thermochemie des Bessemervfahrens ist noch etwas unsicher (vgl. 1846).

Das Scheibler'sche Verfahren mit zwei Schlacken hat sehr wenig Anwendung (J. 1886, 41; 1894, 203).

Die Schlacke¹⁾. Das basische Verfahren liefert jährlich etwa 1 Million Tonnen mit 30 bis 37 Proc. phosphorsaurem Kalk; ihre Nutzbarmachung für die Wirtschaft ist daher von höchster Bedeutung. Anfangs wurde sie in der ver-ten Weise verarbeitet, jetzt wird sie lediglich möglichst fein gepulvert, da sich hat, dass sie in diesem Zustande bereits bodenlöslich ist. (Ausführlich bei mittel.)

Die Rückkohlung des entphosphorten Eisens mit fester Kohle²⁾ ist besonders für das basische Eisen wichtig. Als Kohlungsmaterial eignet sich Holz- und Koks oder ein Gemenge von Kokspulver. Etwa 85 Proc. der besten Kohle werden von dem Stahl genommen, die übrigen 15 Proc. werden entweder verbrennen, so dass, wenn der Stahl durchflossen ist, auch aller Koks verbraucht ist. In der Praxis wird der Koks im Stahl schon verzehrt, ehe alles in das Filter gegossen ist. Der Rest des Kohlenstoffes wird dann direct in die Pfanne gegeben. Die Vorrichtung zum Kohlen- und Koks-Einschmelzen des „Phönix“ besteht aus einem trichterförmigen Eisenbehälter A (Fig. 185), welcher zum Einbringen des Koks dient, und der unter einer Pfanne B. Diese besteht aus einem mit Futter ausgekleideten Kessel, dessen Boden oder Seitenwand mit Durchlassöffnungen versehen ist, um den Koks zu lassen. Behufs Vornahme der Kohlung wird der Behälter A mit einer dem ge-

Fig. 185.



J. 1882, 35 u. 38; 1883, 51; 1884, 40; 1885, 22; 1886, 129; 1887, 279; 1888, 233; 1890, 244; 1892, 140.

J. 1889, 240; 1890, 320; 1894, 226; 1897, 177 u. 237; 1898, 159.

er, Handbuch. 15. Aufl.

wünschten Kohlungsgrad entsprechenden Menge Koks beschickt. Sodann lässt man aus der über der Kohlungspfanne befindlichen Sammelpfanne *C* so viel flüssiges Eisen in die Kohlungspfanne fließen, dass die Auslassöffnung etwa 100 mm hoch bedeckt ist. Hierauf öffnet man den Schieber *a* mittels des Hebels *b* und lässt das kohlende Eisen allmählich zu dem ebenfalls weiter in die Kohlungspfanne fließenden Eisen gelangen. Das gekohlte Eisen fließt durch den durchlochten Boden oder die Oeffnung in der Seitenwand in die unter der Kohlenpfanne befindliche Giesspfanne *E* ab, aus welcher es dann in gewöhnlicher Weise zu Blöcken gegossen wird. Ferromangan, gemischtes Kalk und Kohle, soll gleichzeitig die Entschwefelung bewirken (1897, 237).

Für die Ausbreitung des basischen Verfahrens in Deutschland war besonders die chemische Betriebsaufsicht durch die sogen. Schnellmethoden wichtig. Wohl kein Thomaswerk gab heute, in welchem nicht alle Rohstoffe vor Verbrauch untersucht werden und welches fertigen Producte versendet, bevor deren chemische Bestandtheile bekannt wären. Das bedingte gewaltige Massen von Untersuchungen im Laboratorium, die nur zu bewältigen sind durch eine grosse Anzahl von Leuten, gute Einrichtungen für Massenbetrieb und durch gute Schnellmethoden. So wurden in einem Laboratorium eines grösseren Thomaswerkes, in der Zeit vom 1. Juli bis 1. Januar 1897, bei 133 000 t (8351 Sätze) Erzeugung durch 3 Chemiker, 6 Gehilfen und 7 Hilfsarbeiter für Entnahme von Proben, Zerkleinerung derselben u. s. w. 59 076 Proben chemisch untersucht. Das entspricht einem Durchschnitt von täglich 400 Untersuchungen. Darunter befanden sich 170 Mangan-, 70 Schwefel-, 90 Phosphor- und 70 andere Bestimmungen wie Kohlenstoff, Phosphorsäure, Aschen u. dgl. Dass, um solche Massen zu bewältigen, nicht nur im Laboratorium neben dem nothwendigen Raume die Apparate für jeden einzelnen Untersuchungszweck batterieweise aufgestellt sein müssen und in Bezug auf Gefässe, Wiegevorrichtung u. s. w. die grösste Ordnung herrschen muss, dazu zur Vorbereitung der Proben alles in mechanisch betriebenen Vorrichtungen vorhanden sein muss, ist selbstverständlich. In dem erwähnten Laboratorium besteht zu diesem Zwecke eine eigene Locomobile für Abdampfvorrichtungen und für die Zerkleinerungsapparate. Vor allen Dingen aber müssen die Untersuchungsmethoden so einfachungen erfahren, die gestatten, in bedeutend kürzerer Zeit und mit weniger Arbeitsaufwand genügend genaue Resultate zu geben, als dieses früher der Fall war. Phosphor, Schwefel, Phosphorsäure, Kohlenstoff u. s. w. werden maassanalytisch bestimmt, und so kommt es, dass spielsweise in dem angezogenen Laboratorium alle vorhin genannten 400 Bestimmungen in einem Tage in nachfolgenden Zeitabschnitten, jedesmal vom Einbringen der Probe ab gerechnet, Abgabe der Zahlenresultate gerechnet, fertiggestellt werden: Mangan in Roheisen $4\frac{1}{2}$ Stunden; in Stahl 3 Stunden; Schwefel in Roheisen 12, in Stahl 10 Stunden; Phosphor in Roheisen 12, in Stahl 4 Stunden; Kohlenstoff in Roheisen 6 Stunden, in Stahl 45 Minuten; Silicium 20 Stunden; Phosphorsäure in 3 Stunden; Asche in 5 Stunden u. s. w. Daraus folgt die praktische Anwendung, dass kein Material die Hütte zu verlassen braucht, ohne dass dessen chemische Zusammensetzung bekannt sei. Will man eine der vorgenannten Untersuchungen für einen Fall besonders rasch haben, so ist eine Feststellung des Mangans in Stahl in 20 Minuten, des Schwefels in 2 Stunden, des Phosphors in 30 Minuten, des Kohlenstoffs in 30 Minuten, des Siliciums in 30 Minuten und der Phosphorsäure in 1 Stunde zu erledigen. Dazu kommen 10 000 Zerreißproben. (Vgl. 1896, 146; 1897, 232.)

7) Stahl.

Der Stahl unterscheidet sich vom Roh- und Schmiedeeisen durch seinen Kohlenstoffgehalt, vom Roheisen durch seine Schweissbarkeit, vom Schmiedeeisen durch seine Schmelzbarkeit, und von beiden durch seine Härbarkeit. In Bezug auf den Kohlenstoffgehalt liegt er in der Mitte zwischen Roheisen und Schmiedeeisen.

Der in früherer Zeit direct aus den Erzen dargestellte Stahl, der Rennstahl, der Wolfsstahl, wenn er durch Verschmelzen der Erze in Herden erhalten, und Osenstahl oder Blasestahl, wenn der Stahl in Blau- oder Blasöfen dargestellt worden war, oder indische Stahl oder Wootz wird in Indien noch heutzutage direct aus den Erzen dargestellt (S. 222).

Frischstahl durch theilweise Entkohlung wird erhalten durch das Bessemer-Verfahren (S. 203) und das Siemens-Martin-Verfahren (S. 197), in geringen Mengen durch den Puddelprocess (S. 194) als Flammofenfrischstahl und durch das Heroult-

(vgl. S. 193) als Herdfrischstahl. Letzteres Verfahren ist noch üblich in Siegen, Siegerland und Steiermark.

Kohlungsstahl. Die zweite Hauptstahlart, der Kohlungsstahl (Cementstahl), wird durch anhaltendes Glühen von Stabeisen mit kohlehaltigen Stoffen, welche häufig Stickstoff enthalten, dargestellt. Die Eisenstäbe werden schichtweise mit kohlehaltigen Pulver (Cementirpulver) in thönerne Kästen eingelegt, diese werden verschlossen. Zwei solcher Kästen sind in einem Ofen angebracht, der mit Holz, selten mit Holz gefeuert wird und 1 bis 3 Wochen in der Rothglut bleibt, nach dem Erkalten lässt man ihn erkalten und die in Stahl verwandelten Stäbe herausnimmt. Ein solcher Ofen hält etwa 15 t Eisen. Durch Molekularwanderung dringen so bis 5 Proc. Kohlenstoff ohne Schmelzen des Eisens ein, die Einwirkung von Gasen tritt dagegen zurück¹⁾.

Arnold (J. 1898) zeigt die Kohlenstoffdiffusion beim Cementiren zwei verschiedene Arten des „Eindringens“ des Kohlenstoffes: Eindringen einer Substanz, entsprechend Fe_{24}C , und das Eindringen von normalem Carbid Fe_3C und Subcarbid Fe_{24}C . — Das Eindringen von Fe_{24}C und Eisen ist rascher und erfolgt bei niedriger Temperatur wie dasjenige von Fe_3C . — Das Eindringen von Fe_{24}C und Fe beginnt bei etwa 750° und fällt mit der Gasentweichung im Vacuum aus dem Eisen zusammen. Das Eindringen von Fe_3C und Fe_{24}C kann erst nach dem Erkalten beginnen, bevor etwa 950° erreicht werden. Diese Resultate scheinen zu erklären, weshalb es möglich ist, Eisen bis zum Sättigungspunkt (etwa 0,9 Proc. C) bei einer Temperatur von 950° zu cementiren, dass es aber unmöglich ist, übersättigte Stangen von hoher Nummer herzustellen, bevor die Kistentemperatur 950° erreicht, wie es in der Praxis der Fall ist.

Gerbstahl. Sowohl der Roh- als auch der Cementstahl sind sehr ungleichartig und lassen sich daher nicht direct verarbeiten, sondern müssen vorher durch Gerben gleichartig gemacht werden. Das Gerben geschieht dadurch, dass man die Stäbe zu dünnen flachen Stäben ausreckt, diese rothglühend in kaltes Wasser taucht, mehrere davon zu einem Bündel (eine Zange oder Garbe) zusammenlegt, weiss macht und dann wieder unter dem Hammer oder zwischen Walzen ausreckt. Der so behandelte Stahl führt, weil er auch zu Tuch- und Schafscheeren verwendet wird, den Namen **Scheerenstahl**. Das Gerben eignet sich besser für den Rohstahl als für den Cementstahl, bei dessen Raffination das Umschmelzen geeigneter ist.

Gussstahl. Der Gussstahl, welcher zur Darstellung von Kanonen, Glocken, Eisen-Radreifen, Ankern, Gewehrläufen, Pumpenstangen und als Werkzeugstahl verwendet wird, wird durch Umschmelzen von Frischstahl (Herdfrischstahl, Herdfrischstahl), Martinstahl, Bessemermetall oder Kohlungsstahl dargestellt. Die zweckmässige Auswahl des einzuschmelzenden Materials lässt sich jede gewünschte Beschaffenheit des Gussstahls erlangen. Das Schmelzen des Stahles geschieht in feuerfesten Tiegeln (ohne Gebläse) entweder bei Glühfeuer von Koks oder mittels Steinkohlenflammenfeuer in nach Art der Gasöfen construirten Flammöfen oder endlich mit Gasfeuerung und Siemens'schen Regeneratoren. Der so hergestellte Stahl wird in eiserne Barrenformen gegossen. Nach dem Erkalten werden die Stahlbarren wieder glühend gemacht und unter Hämmern oder zwischen Walzen ausgestreckt; das so bearbeitete Metall heisst alsdann raffinirter Guss-

In Deutschland hat sich die Gussstahlfabrikation hauptsächlich auf das Ruhrsteinkohlen-Bezirk concentrirt, und die bedeutendste Fabrik dort und wohl überhaupt der ganzen Erde ist die von Fr. Krupp in Essen, deren Hauptmaterial Puddelstahl ist.

Als Schmelzmittel für Gussstahl dient ein Gemisch von Borax mit Salmiak und Natriumcarbonat. — Die elektrische Schweissung wird neuerdings öfter angewendet (vgl. S. 252; 1890, 336; 1892, 194; 1894, 353; 1896, 277).

Stahlschmelzen mit Elektrizität (J. 1894, 353 u. 356; 1896, 276).

J. 1879, 134; 1881, 35; 1882, 105; 1886, 151.

Bemerkenswerth sind die Saigerungserscheinungen¹⁾ bei Gussblöcken. Ein Stahlblock hatte z. B. oben und unten folgende Zusammensetzung:

	Kopf	Boden
Eisen	98,304 Proc.	99,038 Proc.
Kohlenstoff	0,760	0,350
Silicium	Spur	Spur
Schwefel	0,187	0,044
Phosphor	0,191	0,044
Mangan	0,558	0,514

Fig. 186.



Flusseisen und Stahlgüsse enthalten nicht selten Räume²⁾, namentlich enthält die äussere Schicht zahlreiche Blasen (Fig. 186). Die ferner im Innern vertheilten Blasen entstehen während der fortschreitenden Erkaltung, haben eine birnenförmige mit der Spitze nach aussen gekehrte Gestalt und bilden eine Reihe b, während die das sog. Lunkern bezeichnenden Hohlräume in der Mitte des Gusses liegen und von oben nach unten abnehmend a und b entstehen durch die Ausscheidung der im flüssigen Zustand aufgelösten Blasen c in Folge der Verdichtung des Eisens beim Uebergang in den festen Aggregatzustand. Gegen die Bildung von Gasen ist mit mehr oder minder Erfolg Mangan, Silicium, Aluminium und Magnesium verwendet.

Verstählen. Oftmals ist es hinreichend, weiches Eisen nur auf seiner Oberfläche in Stahl zu verwandeln. Diese Verhärtung oder Einsatzhärtung wird ausgeführt, indem man den zu verhärtenden Gegenstand auf der Oberfläche mittels Smirgels mit einem kohlehaltigen Cementirpulver einschichtet und ihn in einem gewöhnlichen Windofen ohne Gebläse glüht. An der Oberfläche verwandelt man das Eisen in Stahl, indem man dasselbe im glühenden Zustande mit Blutlaugensalzpulver oder mit einer Mischung von Thon und Boraxpulver überstreut.

Für die chemische Zusammensetzung des Stahls ist besonders der Kohlenstoffgehalt wichtig; so hat Werkzeugstahl meist 0,9 bis 1,1 Proc. Kohlenstoff (J. 1888, 274). Die Abhängigkeit der Härte, Festigkeit und Dehnung vom Kohlenstoffgehalt ist folgende Zusammenstellung:

Nr.	Härtung	Festigkeit k/qmm	Dehnung Proc.	Kohlenstoffgehalt
1 extra hart	besonders	80 bis 105	9 bis 5	0,65 bis 0,80
2 sehr "	sehr gut	75 80	12 9	0,60 0,50
3 hart	gut	70 75	15 12	0,50 0,40
4 "	nimmt Härte an	65 70	18 15	0,45 0,35
5 halbhart	desgl.	60 65	20 18	0,35 0,25
6 weich	wenig	55 60	22 20	0,30 0,20
7 "	nimmt keine	50 55	24 22	0,25 0,15
8 sehr weich	Härtung an	45 50	26 24	0,20 0,10
9 extra "	wird rissig	40 45	28 26	0,15 0,05
10 extr. extr. weich	durch Härte	35 40	32 28	0,10 0,00

Kohlenstoff im Eisen³⁾ findet sich theils als Mn_3C , besonders aber als Fe_3C , scheinlich auch zuweilen als FeC_4 und Fe_3C_2 , im Stahl auch in Form von Diamanten.

Das Carbid des geglühten Stahls ist nach Mylius eine definirte chemische Verbindung der Zusammensetzung Fe_3C , welche in der Stahlsubstanz als solche vorhanden ist und während der Isolirung keine Veränderung erfährt. Die chemische Individualität des Carbids wird durch die fractionirte Lösung der Substanz, welche die Zusammensetzung derselben nicht verändert. Das Carbid Fe_3C ist in warmer Salzsäure vollständig unter Gasentwicklung löslich; kohlig.

1) J. 1882, 32; 1884, 98, 102 u. 120; 1893, 266; 1894, 141; 1895, 138; 1896, 166 u. 239 u. 243.

2) J. 1882, 94; 1883, 32; 1884, 121; 1887, 138; 1888, 224.

3) J. 1888, 222; 1886, 120 u. 148; 1888, 216; 1894, 229; 1896, 109, 114; 1897, 161.

hren von Verunreinigungen her. Die mit Salzsäure entwickelten Gase bestehen theils aus Wasserstoff; eine Analyse ergab z. B.:

Wasserstoff	92,3 Proc.
Kohlenwasserstoffe	6,3 „
Stickstoff	1,4 „

edampfförmige Kohlenwasserstoff bestand aus Gliedern der Reihe C_nH_{2n+2} und hatte die Dichte des Pentans. Das Eisencarbid ist nicht unzersetzt schmelzbar und zerfällt bei Glühhitze in Kohle und kohlenstoffhaltiges Eisen. Das letztere enthielt bei einem Gehalt von 4,6 Proc. Kohlenstoff. Warren fand bei der elektrolytischen Lösung des Eisens 0,4 C.

Formen des Kohlenstoffes unterscheidet man:

Glühkohle. Beim Auflösen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entweicht ein stark riechendes Kohlenwasserstoffgas; beim Auflösen in kalter Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration bildet dasselbe zunächst einen tiefschwarzen Rückstand, der sich beim Schütteln, in der Ruhe in einigen Minuten ohne sichtbare Gasentwicklung löst und beim Erhitzen auf 100° allmählich gasförmig entweicht, wobei die durch die gelösten Kohlenwasserstoffe dunkelgefärbte Lösung zunehmend lichter wird.

Gewöhnliche Carbidkohle. Beim Erhitzen mit starken Säuren entweicht diese in Form von Kohlenwasserstoffen. Löst man die Metallprobe in stark verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur, so hinterbleibt eine graue oder braune Substanz (Carbid), die aus einzelnen silberglänzenden Körnchen besteht, die sich getrocknetschon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur entzünden.

Graphitische Temperkohle wird selbst durch kochende Säure weder gelöst noch oxydirt, sondern bleibt als fast reiner Kohlenstoff zurück. Sie ist schwarz, glanzlos und vollständig amorph und kann durch Glühen unter oxydirenden Einflüssen, ja nach Umständen selbst durch Glühen im trockenen Wasserstoffstrome gänzlich aus dem Eisen entzogen werden.

Graphit verhält sich gegen Säuren, wie die Temperkohle und unterscheidet sich von dieser nur durch die Krystallisation. Man nimmt gewöhnlich an, dass der Graphit von Salpetersäure nicht angegriffen werde; dies ist jedoch nicht richtig, da er hierbei zwar nicht vollständig oxydirt wird, ein Verhalten, welches man seit Jahren bei der Bestimmung in grauem Roheisen nach der Chloratmethode benützt. Ebenso verhält sich auch die Temperkohle.

Nach Osmond¹⁾ treten Eisen und Kohlenstoff im schmiedbaren Eisen in zwei verschiedenen Formen auf. Der Uebergang aus der einen in die andere Form ist bei der Erhitzung des Eisens durch eine Bindung, bei der Erhaltung durch ein Freiwerden von Wärme. Im glühenden Eisen befindet sich der Kohlenstoff im gelösten Zustande; bei der Abkühlung geht er eine wirkliche chemische Vereinigung mit dem Eisen ein. Diese Umwandlung vollzieht sich in einer Temperatur zwischen 660 und 700° und verräth sich durch die in dieser Temperatur stattfindende Wärmeentwicklung; sie tritt naturgemäss am deutlichsten in dem reinen Stahle auf und verliert an Deutlichkeit, je mehr der Kohlenstoffgehalt sich verringert. Beim Abkühlen weissen Roheisens dagegen geht nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Kohlenstoffes in die Form des chemisch gebundenen über. Beim Erhitzen des kalten schmiedbaren Eisens zerfällt umgekehrt die Eisenkohlenstoffverbindung, der Kohlenstoff löst sich und ein Wärmeverbrauch ist die nächste Folge dieser Umwandlung. Die Temperatur, bei welcher sich dieser Vorgang vollzieht, liegt um 30 bis 40° höher als diejenige, bei welcher bei der Abkühlung die entgegengesetzte Umwandlung stattfand. Bei plötzlicher Abkühlung des Stahles durch Ablöschen in Wasser verharzt der Kohlenstoff in der gelösten Form; beim Anlassen (Anlassen) solches rasch abgekühlten Stahls beginnt der Kohlenstoff, sobald die Temperatur von 200° erreicht ist, allmählich wieder in die chemische Verbindung mit dem Eisen einzutreten.

Die beiden Formen des Eisens werden als α -Eisen und β -Eisen bezeichnet werden; α -Eisen tritt bei langsam abgekühltem Eisen vor, bei der Erhitzung geht es in β -Eisen über, während bei der Abkühlung des glühenden Eisens wieder die andere Form annimmt. Die Temperatur, wo bei der Abkühlung diese Umwandlung beginnt, ist beim galvanisch niedergeschlagenen Eisen etwa 855°, und bei ungefähr 700° ist die Umwandlung beendet; diese Temperatur sinkt um so tiefer, je reicher das Eisen an Kohlenstoff wird, und im Stahle mit etwa 0,8 Proc. Kohlenstoff fällt sie vollständig mit derjenigen zusammen, bei welcher die Kohlenstoffform sich

ändert. Beim Ablöschen glühenden Stahls wird die Umwandlung der Eisenform nicht mind. die der Kohlenstoffform behindert; abgelöschter Stahl enthält demnach nicht α -Eisen, sondern β -Eisen, und dieses β -Eisen ist es, welches ihm seine eigenthümlichen Eigenschaften verleiht. Die Rolle des Kohlenstoffs bei der Härtung ist demnach nur eine mittelbare: seine Anwesenheit im Eisen verhindert bei der Abkühlung den Uebergang der β -Form in die α -Form. Im kohlenstoffarmen Eisen kann deshalb auch bei einer sehr plötzlichen Abkühlung jene Umwandlung des harten β -Eisens in das weiche α -Eisen nicht ganz vermieden werden, und umgekehrt bei sehr kohlenstoffreichen weissen Roheisen auch bei langsamer Abkühlung der grösste Theil des Eisens die β -Form bei, es bleibt hart. — Beim Anlassen des gehärteten Stahls wandelt sich mit der Kohlenstoffform auch die Eisenform um; aber ein Theil des β -Eisens bleibt immer zurück, bis die Temperatur auf 660° gestiegen ist; daher verringert sich die Härte beim Anlassen weniger rasch als die Sprödigkeit.

Die Elemente, deren Einwirkungsart auf Eisen man kennt, können nach ihrem Atomvolumen in zwei Reihen geordnet werden.

I	Atomvol.	II	Atomvol.
Kohlenstoff	3,6	Chrom	7,7
Bor	4,1	Wolfram	9,6
Nickel	6,7	Silicium	11,2
Mangan	6,9	Arsen	13,2
Kupfer	7,1	Phosphor	13,5
		Schwefel	15,7

Die in erster Reihe angeführten Elemente, deren Atomvolumen niedriger ist als das des Eisens (7,2), verursachen beim Abkühlen eine Verzögerung der Verwandlung des β -Eisens in α -Eisen und von Härtungskohlenstoff in Eisencarbid. Daher haben diese Elemente die Neigung, unter sonst gleichen Umständen die Menge des β -Eisens in dem abgekühlten Eisen oder Stahl zu vermehren und in Folge dessen das Metall härter zu machen; sie sind in der That Ursache der mehr oder weniger starken Härtung des Eisens. Andererseits haben die Elemente der Reihe II, deren Atomvolumen grösser ist als das des Eisens, die Neigung, das Verhältniss, in welchem beim reinen Eisen auftritt, herbeizuführen; in Folge dessen machen sie beim Erhitzen die Verwandlung von α -Eisen in β -Eisen mehr oder weniger unvollkommen und beschleunigen während des Abkühlens die Bildung von Eisencarbid. Sie halten somit das Eisen bei hoher Temperatur in der α -Form und verhindern den Uebergang in die β -Form beim Abkühlen; sie sind somit theoretisch eine Ursache der Schmiedbarkeit und Weichheit des Metalls, ähnlich wie das Ausglühen. Fremde Elemente von niedrigem Atomvolumen haben demnach die Neigung, das Eisen in die Molecularform zu bringen oder darin zu erhalten, in welcher es selber sein kleineres Atomvolumen besitzt. Entgegengesetzte Wirkung haben Elemente mit höherem Atomvolumen. — Letztere Angaben werden von anderer Seite bestritten.

Ueber die Härtungsvorgänge sind folgende Theorien aufgestellt:

Theorie	Zustand von Kohlenstoff und Eisen bei hoher Temperatur, der durch plötzliche Abkühlung erhalten bleibt und die Härte bedingt.	Vertreter der Theorie
I. Kohlenstofftheorie	1. Kohlenst. in normalem Zustande (graphitisch?)	Ledebur
	2. Kohlenstoff in einem harten Zustande (Diamant?)	
II. Carbidtheorie	3. Carbid Fe_{24}C , welches bei gesättigtem Stahl (mit 0,9 Proc. C) die ganze Masse bildet, bei weichem Stahl aber im Eisen vertheilt ist	Arnold
	4. Im Eisen vertheiltes Carbid Fe_3C	
III. Allotropentheorie	5. Kohlenstoff, vertheilt (gelöst?) in einer harten Allotropie des Eisens	Osmond und Roberts A.
	6. Carbid Fe_3C vertheilt in einer harten Allotropie des Eisens	
IV. Kohlenstoff-Allotropentheorie	7. Carbid von allotropem Eisen	Howe (versuchsweise)

eingefüge des Eisens. Die mikroskopische Untersuchung von Eisen ist von Martens¹⁾ eingeführt und von ihm und Anderen²⁾ zu recht beachtenswerthen Vollkommenheit ausgebildet.

sorgfältig blank polirten Eisenflächen werden zur Erkennung der Structur in drei verschiedenen Weisen behandelt:

Reliefpoliren. Der Schliff wird unter sanftem Druck auf einer Unterlage von mit violettroth befeuchtetem weichem Gummi (oder Pergament) weiter polirt. Die härteren Bestandtheile widerstehen der Wirkung der abschleifenden elastischen Fläche mehr als die weichen und treten erhaben (in Relief) hervor. Die Methode ermöglicht ohne weiteres ein Unterscheiden der Gefügeb Bestandtheile in härtere und weichere (Fig. 187).

Aetzipoliren. Der nach a) reliefpolirte Schliff wird auf Gummi oder Pergament noch weiter polirt und zwar unter Ersatz des Wassers durch Süssholzextract. Hierbei erleiden die Gefügebtheile noch eine Färbung, wodurch eine weitere Unterscheidung ermöglicht wird.

Aetzen. Der auf Tuch vorpolirte Schliff wird gut entfettet und in ein Aetzbad gegeben. Dasselbe ist entweder eine Lösung von Jod in Jodkali und Wasser, oder von stark

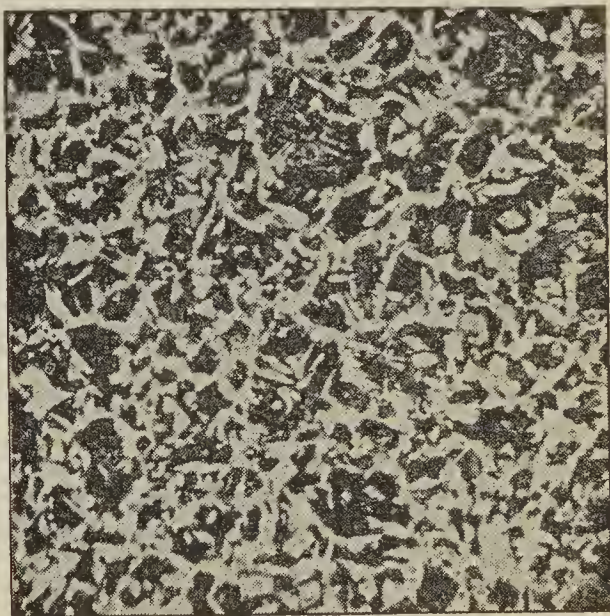
Fig. 187.

V = 90.



Fig. 188.

V = 90.



Stahlsorten. C = 0,41 Proc.; Mn = 0,69 Proc.

Reliefpolirt. Vertiefter Gefügebtheil (Ferrit),
Schattenkante links. Erhöhter Gefügebtheil
(Perlit), Schattenkante rechts.

Gewalztes Rundeisen (Durchm. 36 mm).

Aetzipolirt. Der vertiefte Bestandtheil ungefärbt
(Ferrit), der erhöhte dunkel gefärbt (Perlit).

in Salpetersäure, oder von mit Alkohol stark verdünnter Salzsäure u. dgl. m. Durch diese Behandlung erleiden ebenfalls gewisse Gefügebtheile Farbänderungen, welche weitere Aufschlüsse ermöglichen gestatten.

man unterscheidet:

Ferrit. Kohlenstofffreies oder nahezu kohlenstofffreies Eisen, der weichste aller Gefügeb Bestandtheile, der nach dem Reliefpoliren in Bezug auf alle anderen Gefügeb Bestandtheile hervortritt. Er wird durch Aetzipoliren oder durch vorsichtiges Aetzen entweder nicht gefärbt oder schwach gelblich gefärbt. Sehr kohlenstoffarmes Eisen besteht nur aus Ferrit. Der Schliff zeigt mikroskopisch kleine Körner, so dass das Gefüge Aehnlichkeit mit dem des Marmors hat. Sobald der Angriff durch Aetzmittel ein wenig stärker ist, zum Theil auch schon nach einem Angriff bei Anwendung besonderer Aetzmittel (Kupferammonchlorid $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{30}$), erscheinen auf der Schlifffläche der Ferritkörner kleine gesetzmässig angeordnete Eindrücke, sog. Aetzspuren, wie sie alle krystallisirten Körper bei geeigneter Aetzung aufweisen (Fig. 189). Die Eindrücke sind am deutlichsten nach Aetzung mit Kupferammonchlorid bei starker Verdünnung zu erkennen; sie entsprechen Eindrücken, wie man sie mit einem winzig kleinen

Die Untersuchungen sind grösstentheils niedergelegt in den „Mittheilungen aus den Kgl. Preussischen Versuchsanstalten zu Berlin“.

Vgl. Wedding: Handbuch der Eisenhüttenkunde (Braunschweig 1896); mit sehr vielen Abbildungen; ferner J. 1893, 218; 1894, 161; 1895, 185; 1896, 169; 1897, 169; Stahl und Eisen 1899, 710.

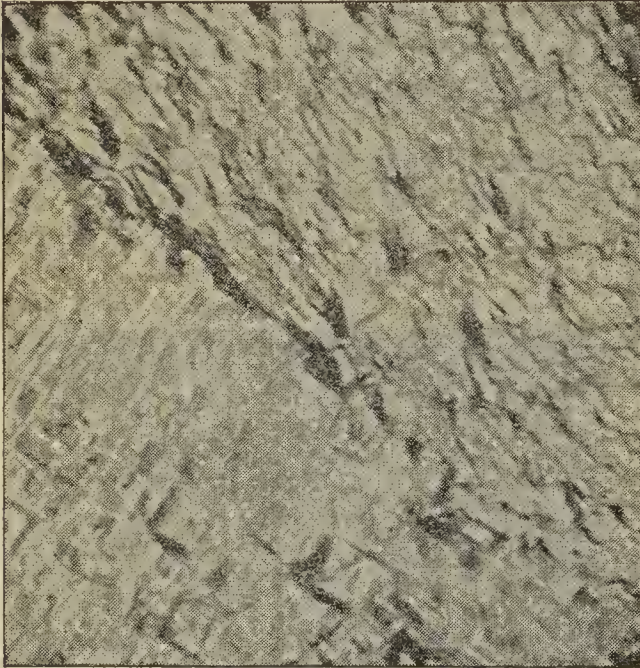
Würfel in den verschiedensten Stellungen in einer weichen Unterlage erhalten kann. Ferrit ist reichlich in kohlenstoffarmen Eisen auf, nicht in Eisen mit über 0,8 Proc. Kohlenstoff.

2. Cementit ist reines Carbid Fe_3C , in kohlenstoffreichem Stahl, enthält den Kohlenstoff in der Form der „Carbidkohle“ und ist der härteste aller Gefügebestandtheile, welcher nach dem Reliefpoliren in Bezug auf alle anderen Gefügebestandtheile in Relief erscheint. Er bleibt beim Aetzen und Aetzipoliren ungefärbt und spiegelblank (Fig. 190).

3. Der Perlit (nach Howe) erscheint nach dem Reliefpoliren erhöht gegenüber Ferrit, tieft gegenüber Cementit. Durch Aetzipoliren oder Aetzen wird er gelblichbraun bis schwarz gefärbt.

Fig. 189.

V = 1240.



Thomasflusseisen. C = 0,25 Proc. Querschliff durch gegossenen Block.

Detailabbildungen zu Fig. 187 in starker Vergrößerung. Unterscheidung der einzelnen Ferritkörner durch die Aetzfiguren nach Aetzung mit Kupferammonchlorid.

Fig. 190.

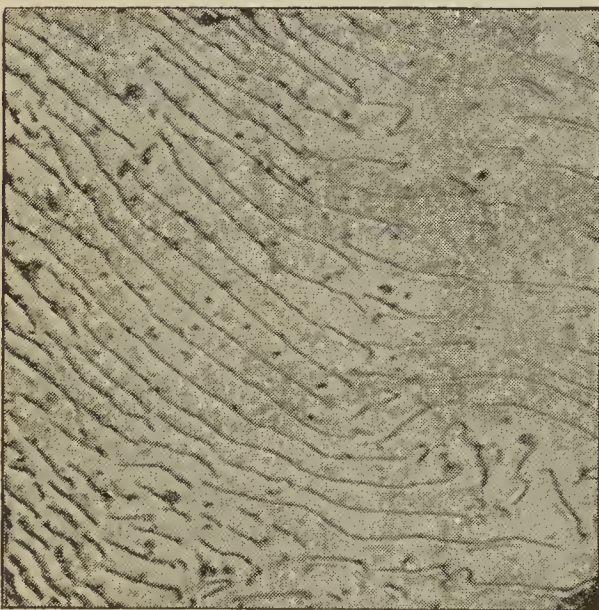
V =



Thomasroheisen. 108 Stunden in Holzkohle geglüht. Reliefpolirt. Cementit in Relief gegen Ferrit. Durch das Glühen ist der ursprünglich deutlich ausgeprägte Perlit in die typische Form von Figur 191 gebracht worden.

Fig. 191.

V = 1240.



Typus des aus Lamellen aufgebauten Perlits.

Dünne harte Cementitlamellen abwechselnd mit breiteren Ferritlamellen. Thomasroheisen in Holzkohle geglüht.

Fig. 192.

V =



Körniger Perlit.

Entnommen aus einem geschmiedeten Tiegelstahl mit 0,92 Proc. C. Die gesamte Gefüge bestand aus Perlit.

färbt. Bei sehr starker Vergrößerung (Fig. 191) zeigt er zwei Gefügeelemente, welche lamellärartig, seltener in Form winziger Körnchen (Fig. 192) mit einander abwechseln. Die Gefügeelemente unterscheiden sich durch ihre Härte, zuweilen auch durch ihre Färbung. Der Perlit besteht augenscheinlich aus Ferrit und Cementitlamellen. Eine Abart bezeichnet Osmond

Perlit tritt nur in Eisensorten auf, welche den Kohlenstoff vorwiegend als Carbidkohle Martensit enthält den Kohlenstoff in der Form der Härtungskohle. Sein Kohlenstoffgehalt wechselt, so dass man ihn als feste Lösung des Kohlenstoffs oder des Carbids Fe_3C im Eisen fassen kann (J. 1897, 169). Infolge seines verschiedenen Kohlenstoffgehalts zeigt er verschiedene Härte, bleibt aber immer etwas härter als Ferrit und erheblich weicher als Cementit. Bei Aetzipoliren wird es nicht oder schwach gelblich, durch Aetzung meist braun gefärbt.

Fig. 193. V = 270.



Martensit.

Stahl von Böhler. Marke zäh. Gehärtet. Aetzung mit Salzsäure in Alkohol $\frac{1}{500}$. Sichtbare Nadeln. — Die ganze Masse bestand aus Martensit.

Fig. 194. V = 1240.



Martensit.

Die Nadeln schneiden sich parallel den drei Seiten eines Dreiecks. Weiches Schienenmaterial, abgeschreckt bei 900° . Aetzung mit Salzsäure in Alkohol $\frac{1}{500}$.

Charakteristisch gilt der bei starker Auflösung hervortretende nadelförmige Aufbau; die Nadeln schneiden sich, zum Unterschiede von Perlit, dessen Lamellen immer parallel laufen. (Vgl. Fig. 194.)

Die Gefügebildung ist die Vergesellschaftung der einzelnen Bestandtheile wesentlich:

Kohlenstoffgehalt des Eisens.

	Kleiner als 0,8 Proc.	0,8 bis 1 Proc.	Grösser als 1 Proc.
A. Abgeschreckt:	Ferrit mit entsprechend dem Kohlenstoffgehalt wachsenden Mengen Perlit.	Nur Perlit.	Perlit mit Cementit.
B. Abgeschreckt:	Ferrit mit Martensit. Die Menge des letzteren ist abhängig von der Abschreckungstemperatur und vom Kohlenstoffgehalt des Eisens. Bei genügend hoher Abschreckungstemperatur können auch kohlenstoffärmere Eisensorten ausschliesslich aus Martensit bestehen.	Nur Martensit.	Martensit und Cementit.

Nach Osmond (C. r. 121, 684) enthält Eisen mit mehr als 1 Proc. Kohlenstoff bei langsamer Abkühlung von hoher Temperatur Austenit, ein mikroskopischer Bestandtheil von nur geringer Härte, anscheinend eine Lösung von Kohlenstoff in Eisen. Jüptner (Oesterr. Bergh. 1898, 575) versucht eine Lösungstheorie von Eisen und Stahl. Er schmolzenes kohlenstoffreiches Eisen (d. h. eine gesättigte Lösung von Kohlenstoff in Eisen) langsam abgekühlt, so muss sich der überschüssige Kohlenstoff abscheiden. Diese Abkühlung erfolgt krystallinisch, und zwar als Graphit.

Der Graphit, welcher in dem noch flüssigen Metalle abgeschieden wird, steigt seines geringen spec. Gewichtes an die Oberfläche und bildet den sog. „Garschaum“, der in der bereits erstarrten Metallmasse abgeschiedene Graphit in derselben entweder gleichmässig oder in gruppenweiser Anordnung vertheilt erscheint. Nur in dem Temperaturintervalle nahe dem Erstarrungspunkte, wo durch plötzliche Volumänderung eine starke innere Spannung hervorgerufen wird, sind die Bedingungen vorhanden, und die Abscheidung des Kohlenstoffes als Diamant stattfinden könnte.

Bei 1030° sind nur mehr 1,5 Proc. Kohlenstoff gelöst, was annähernd der Fe entspricht; in einem beim Schmelzpunkte mit Kohlenstoff gesättigten Eisen, das 4,1 Proc. C enthält, müssen somit 3,13 Proc. Graphit abgeschieden worden sein. Da nun bei 700° nur mehr 0,90 Proc. C zu lösen vermag, was der Legirung Fe_{24}C entspricht, so muss diesen beiden Temperaturen abermals Kohlenstoff abgeschieden werden. Nun gelangt mehr reiner Kohlenstoff, sondern das Carbid Fe_3C (bezw. seine Polymerien) zur Ausscheidung. Ziemlich gleichzeitig mit diesem Carbide scheint auch Phosphid (Fe_3P , bez. Mn_3P) in kleiner Körnchen ausgeschieden zu werden. Bei der weiteren Abkühlung zerfällt die (oder Lösung) Fe_{24}C abermals in ein blätteriges Gemenge von zwei oder drei Bestandtheilen:

- a) (wenigstens annähernd) reines Eisen: Ferrit.
- b) Eisencarbid, Fe_3C , bez. eine Polymerie: Cementit, und
- c) ein anscheinend weniger C-reicher Bestandtheil, über dessen Zusammensetzung Näheres bekannt ist (Sorbit), der aber wahrscheinlich als letzter Rest der Mutterlauge zu fassen ist.

Bei kohlenstoffärmeren Eisenlegirungen fallen natürlich bei der Abkühlung die dem C-Gehalten entsprechenden Erscheinungen fort. Stahl mit 0,12 Proc. C und 99,88 Proc. Fe fängt etwa bei 750° an, reines Eisen (Ferrit) abzuscheiden. Bei Stahl mit 0,25 Proc. C und 99,75 Proc. Fe beginnt die Abscheidung von Ferrit etwa zwischen 700 und 750°. In allen Fällen bildet der Rest die Mutterlauge, welche bei höheren Temperaturen als Martensit bei niederen Temperaturen aber zu einem mehr oder weniger blätterigen Gemenge aus Ferrit, Cementit und Sorbit zerfällt.

Ähnlich wie der Sorbit bei niedrigeren Temperaturen sich als Zwischenproduct aus Ferrit und Cementit ablagert, scheidet sich bei höheren Temperaturen zwischen Martensit ein anderes Zwischenproduct, der Troostit, ab. Nach Campbell tritt das Troostit in verschiedenen Polymerien von der allgemeinen Formel C_nFe_{3n} auf. Die wichtigsten sind: C_2Fe_6 , C_3Fe_9 , C_4Fe_{12} und C_5Fe_{15} . In Stahl mit weniger als 1,3 Proc. C überwiegt mit steigendem Kohlenstoffgehalte wächst die Menge an C_2Fe_6 , und gehärteter Stahl enthält grössere Mengen von letzterer Verbindung zu enthalten, als derselbe Stahl in ausgeglühtem Zustande; die Zusammensetzung des ausgeschiedenen Carbides hängt also von der Abkühlungstemperatur ab. Da angenommen werden kann, dass die zur Abscheidung gelangende Verbindung wenigstens in den meisten Fällen, schon als solche in der Lösung vorhanden waren, ist die Vermuthung nahe, dass die Polymerisation schon in der „Mutterlauge“, im Martensit, stattfindet. Dieser Martensit wird daher als Lösung des Eisencarbides in Eisen oder als eine der wasserhaltigen Salzen ähnliche Verbindung C_nFe_{3n} , Fe_{18n} (wie Campbell annimmt) betrachtet werden.

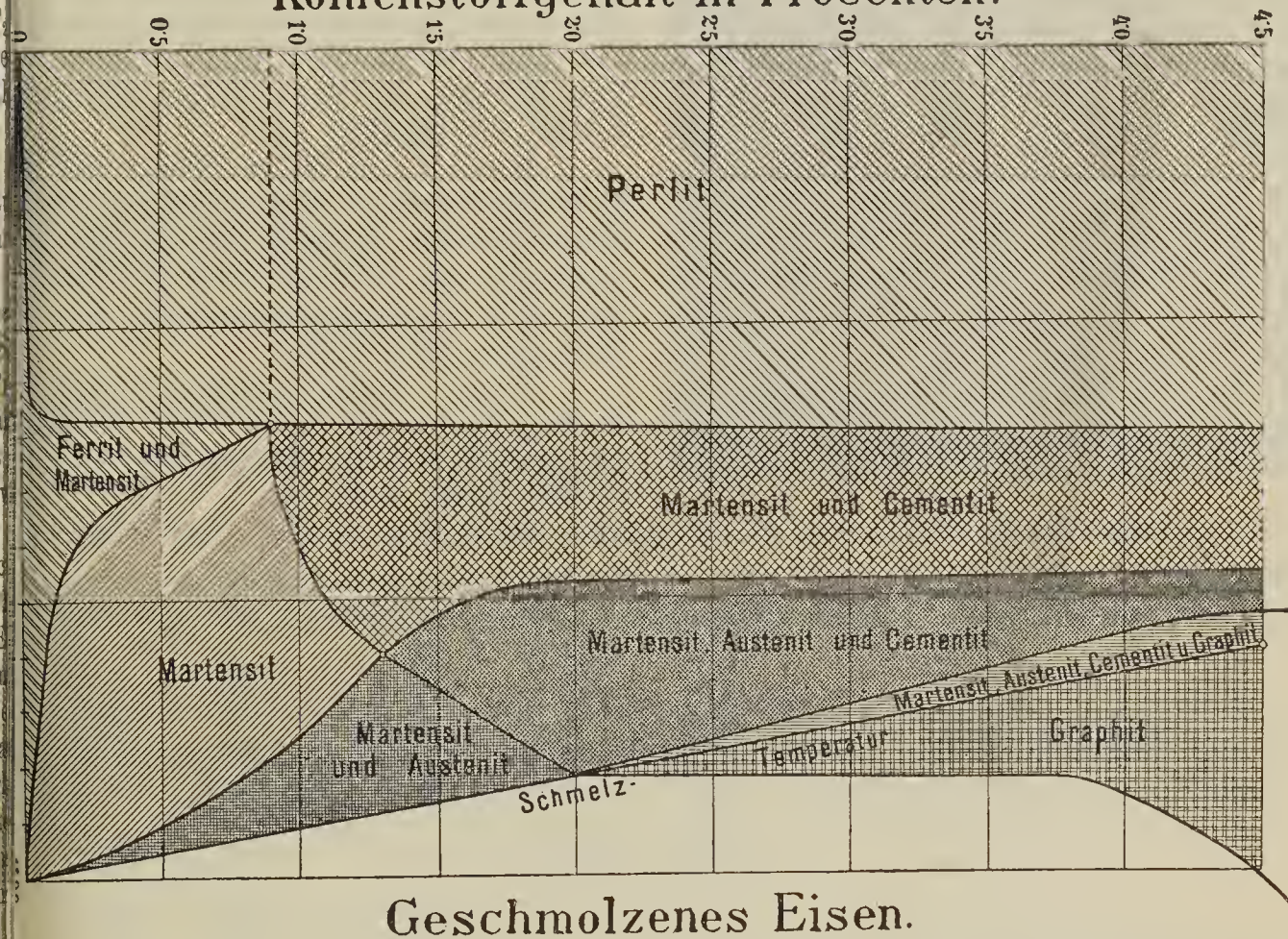
Wird nun eine Eisen-Kohlenstofflegirung von einer höheren Temperatur plötzlich auf eine niedrigeren so hat man es mit einer unterkühlten Lösung zu thun, bei welcher die der Abscheidung entsprechenden Zustände dauernd fixirt wurden. Dies sind die Vorgänge beim Härten des Stahles auftreten. Beim Erwärmen ausgeglühten Stahles verlaufen die Vorgänge in umgekehrter Ordnung, indem die einzelnen Abscheidungsproducte der Reihe nach in Auflösung gelangen und das bereits gelöste Eisencarbid sich mit steigender Temperatur mehr depolymerisirt. Nur beim Eisencarbid scheint, wenn dasselbe lange Zeit einer ziemlich hohen Temperatur ausgesetzt wird, eine Ausnahme hiervon einzutreten, hierbei in Temperkohle und kohlenstoffärmeres Eisen zerfällt. Ob die Bildung der Troostit auch umgekehrt bei der langsamen Abkühlung geschmolzener Eisen-Kohlenstofflegirungen stattfindet, ist noch nicht nachgewiesen; wahrscheinlich erfolgt sie jedoch nur dann, wenn das Metall lange Zeit auf der Dissociationstemperatur des Carbides erhalten wird.

Es ist wahrscheinlich, dass, wo Graphit zur Abscheidung gelangt, auch elementarer Kohlenstoff in Lösung ist, während in jenen Fällen, in welchen Carbid ausgeschieden wird, der Kohlenstoff schon in der Lösung vorhanden gewesen sein dürfte. Beim Schmelzpunkte würde das Eisen aus Austenit und Graphit (vielleicht neben Martensit) bestehen. Sinkender Temperatur nimmt die Menge des Austenits ab, die des Martensits aber zu. Mehr des gelösten Kohlenstoffes verbindet sich mit dem Eisen zu Carbid. Bei etwa 1030° (mit 1,5 bis 1,6 Proc. C) beginnt die Abscheidung des Cementits und zwischen 700 und 750° überhaupt aller Austenit verschwunden. Der Austenit müsste dann auch die Mutterlauge bilden.

es welcher die Temperkohle zur Abscheidung gelangt. Somit würde sich die kohlen-
Eisenlegirung schon bei sehr hoher Temperatur in zwei Lösungen spalten: Eine der-
Martensit, enthält Eisencarbid gelöst, und dieses scheidet sich aus derselben bei
Temperatur als Cementit ab; die andere, der Austenit, ist eine Lösung von
Eisen, und dieser scheidet sich hieraus bei den höchsten Temperaturen als Gra-
phit ab, niedrigeren, aber noch immer sehr hohen Temperaturen jedoch als Temperkohle ab.
Sprechend der graphischen Darstellung (Fig. 195, die Temperaturen sind nur annähernd)
bei Roheisen mit 3 Proc. Kohlenstoff zwischen 1300 und 1350° die Abscheidung
Martensit, der in dem noch flüssigen Metall als Garschaum zur Oberfläche steigt. Bei etwa

Fig. 195.

Kohlenstoffgehalt in Procenten.



erstarrt das Metall, das nun aus Austenit und Martensit besteht; jedoch wird noch bis etwa
Graphit abgeschieden. Nahe bei derselben Temperatur beginnt die Abscheidung von
Inzwischen nimmt die Menge des Austenits beständig ab, die des Martensits aber zu.
950 und 1000° ist aller Austenit verschwunden, und bei etwa 700° geht der Martensit in
Per. Bei welcher Temperatur die Abscheidung des Martensits aus dem Austenit beginnt,
wie in allen übrigen Fällen, noch ganz unbekannt.

Stahl mit 1,5 Proc. Kohlenstoff erfolgt die Erstarrung bei etwa 1350 bis 1400°
der Stahl aus Austenit und Martensit besteht. Bei etwa 1200° tritt Cementit auf, bei
500° ist aller Austenit verschwunden, und wenig unter 700° geht der Martensit in
Per.

reiches Eisen mit 0,2 Proc. Kohlenstoff erstarrt ungefähr bei 1470° und besteht
nur aus Martensit (ob gleich unter dem Schmelzpunkte auch Austenit auftritt, ist heute
bekannt). Bei etwa 840° beginnt die Abscheidung von Ferrit, und bei etwa 660° geht
Martensit unter weiterer Abscheidung von Ferrit in Perlit über. —

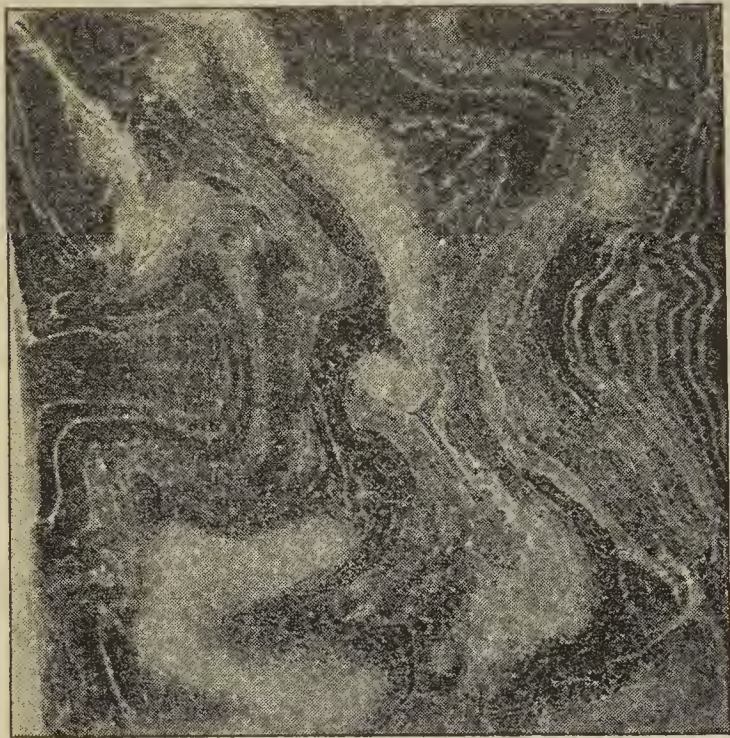
Am Unterschiede der Schnitte von Homogeneisen zeigt Fig. 196 (S. 220) den Querschnitt eines
aus geschweisstem Eisen, reliefpolirt. Es sind die sämtlichen Schweissnähte, sowie die
Theile des Packets wieder zu erkennen. —

Bei der elektrolytischen Lösung des Eisens in verdünnter Eisenchlorürlösung
nach Warren (J. 1888) der Schwefel als FeS , Phosphor als Fe_4P zurück; Silicium ist im
als Fe_2Si . Aus Siliciumeisen isolirte Carnot (J. 1898) die Verbindung FeSi und Fe_2Si ,
Mangan- und siliciumreichen Producten ein Doppelsilicid des Eisens und Mangans der
 SiM_3 , wobei M die Summe von Eisen und Mangan bezeichnet. Die Chromuntersuchungen

bezogen sich auf Chromstahl und Ferrochrom, letzteres mit 57 bis 59 Proc. Cr und 9,9 Proc. C. Nach längerer Einwirkung von Salzsäure erhielt man Rückstände von der Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{Cr}_9\text{C}_7$. Die Formel kann auch $\text{CFe}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{Cr}_3$ geschrieben werden. C_2Cr_3 ist von Moissan gefundene Zusammensetzung des Chromcarbids; wahrscheinlich liegt eine Verbindung beider Carbide vor. Stähle mit geringem Chromgehalte lösen sich in Salzsäure in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt verschieden; die Rückstände stimmten aber trotzdem auf die Formel $\text{CFe}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{Cr}_3$ oder $3\text{CFe}_3 \cdot \text{C}_2\text{Cr}_3$. Eine Ferromanganprobe, die wenig Chrom gab, in Kupferkaliumcyanid gelöst, ebenfalls Rückstände, die auf die Formel deuten. Das Chrom findet sich im Eisen in Form von Carbiden; im Chromstahl hat man aber 3 Mol. Chromcarbid mit 1 Mol. Eisencarbid, im Stahl 1 Mol. Chromcarbid mit 3 Mol. Eisencarbid.

Fig. 196.

V = 1,1.



Phosphor ist im Eisen und Stahl als Fe_3P und Mn_3P_2 in Form von Krystallen ausgeschieden, theils in der übrigen Grundmasse vertheilt; nur letzterer Theil gibt mit verdünnter Salzsäure Phosphorwasserstoff. (J. 1888, 231; 1894, 209.)

Arsen und Eisen vereinigen sich sehr leicht zu Eisenarsenid, welches äusserst giftig ist, gerade wie das Eisenphosphid (J. 1888, 268; 1895, 185). —

Den Einfluss des Erhitzens auf die Festigkeit des Stahles zeigt folgende Tabelle (J. 1891; 1895, 186):

Stahlsorte	Erhitzungs- temperatur Grade	Dauer der Erhitzung Min.	Elasticitäts- grenze k	Bruch- belastung k	Längen- ausdehnung Proc.
Tiegelstahl (mit Chrom) (C = 0,41 Proc., Mn = 0,05 Proc., Cr = 0,87 Proc.)	0	0	30,6	51,4	24,1
	650	10	28,5	53,4	21,4
	700	10	30,7	54,4	22,5
	800	10	—	171,1	0,8
	800	10	—	159,1	1,3
Tiegelstahl (mit Mangan) (C = 0,44 Proc., Mn = 1,37 Proc.)	900	10	—	165,1	1,7
	0	0	35,9	63,1	26,7
	650	10	34,5	61,7	24,4
	700	10	34,5	63,1	20,0
	800	10	—	166,2	0,5
Tiegelstahl (mit Nickel) (C = 0,44 Proc., Ni = 1,12 Proc.)	900	10	—	90,2	—
	1000	10	—	87,5	—
	0	0	28,7	44,7	19,3
	600	10	28,7	47,4	23,3
	650	10	32,5	50,2	18,0
Tiegelstahl (mit Wolfram) (C = 0,40 Proc., Mn = — Proc., W = 1,40 Proc.)	700	10	—	107,1	5,6
	800	10	—	142,5	6,6
	900	10	—	85,5	—
	1000	10	—	133,7	—
	0	0	25,1	44,0	22,3
Tiegelstahl (mit Wolfram) (C = 0,40 Proc., Mn = — Proc., W = 1,40 Proc.)	600	10	22,0	46,8	20,6
	650	10	32,0	55,4	13,0
	700	10	64,4	82,7	10,8
	800	10	66,4	74,6	11,0
	900	10	70,8	89,5	11,1

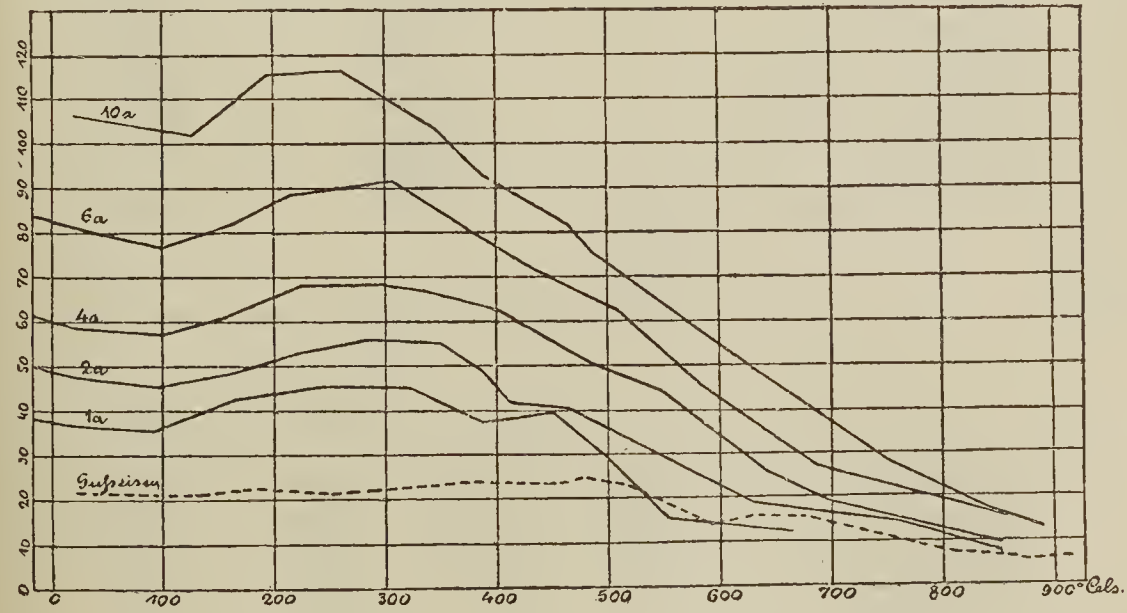
sch das Erhitzen des Stahls bildet sich auf der Oberfläche desselben eine dünne Oxydschicht, welche die Farben dünner Schichten zeigt. Die durch dieses Anlassen erzielten Anlauffarben sind abhängig von der Höhe der Temperatur und von der Dauer der Erhitzung (255). Man bedient sich derselben zur Beurtheilung der Temperatur und des davon abhängigen Härtegrades. Da es schwierig ist, ein Stahlstück gleichmässig zu erwärmen, so bedient man zu diesem Zwecke oft der Metallbäder. In das geschmolzene Metall wird der glasharte Gegenstand lange eingetaucht, bis er die Temperatur des Metalles angenommen hat. Folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der Metallbäder, wie sie für das Anlassen schneidender Instrumente am zweckmässigsten befunden worden ist¹⁾.

Name des Instruments	Metallbad		Schmelzpunkt	Anlauffarbe
	Blei	Zinn		
1.	7	4	220°	blassgelb
2.	8	4	228°	strohgelb
3.	8,5	4	232°	morgenroth (braungelb)
4.	14	4	254°	braun mit Purpurflecken
5.	19	4	265°	purpurfarbig
6.	48	4	288°	hellblau
7.	50	2	292°	kaiserblumenblau
8.	in kochendem Leinöl		316°	schwarzblau

Die rasche Abnahme der Festigkeit des Stahles beim Erwärmen über 300° zeigt, in welcher Weise die Linien 1a bis 10a die Zugfestigkeit in k/qmm angeben (J. 1890, 334; 1).

Die Verformungsveränderungen von Eisen durch Stösse. Werden Eisen und Stahl ursprünglich genügender Elasticität, Festigkeit und Dehnbarkeit im Betriebe ausgesetzt, so Stösse und Spannungswechsel niemals über ihre Elasticitätsgrenze hinaus bean-

Fig. 197.



Im Allgemeinen gibt man die gelbe Anlauffarbe Werkzeugen, welche sehr hart bleiben müssen, mithin allen zur Bearbeitung des Eisens und von harten Gesteinen dienenden, dann Messern, chirurgischen Instrumenten, Grabsticheln, Stempeln, Zieheisen u. dgl.; die purpurfarbene meist den Werkzeugen zur Holzbearbeitung; die violette bis dunkelblaue Farbe den Gegenständen, die zugleich Elasticität (Federhärte) besitzen sollen, wie Uhrfedern, Sensen, Sichel, Hand- und Lochsägen; vgl. J. 1876, 339; 1880, 82; 1884, 134.

spricht, wie es in einer regelrechten Construction stets sein sollte, so bleibt ihr ungeändert, und der Bestand des aus ihnen hergestellten Constructionstheiles ist rechten Betrieb und sorgfältige Wartung (Anstrich) vorausgesetzt, auf unabsehbare Zeit gesichert. (J. 1894, 243; 1896, 166.)

Frostbrüchigkeit hängt von der Zusammensetzung ab (J. 1892, 190).

Berühmt ist der Damascenerstahl, der zur Herstellung der Damascenerklingen zu welchem jedoch das Rohmaterial aus Kabul in Afghanistan bezogen wird; er besitzt die Eigenschaft, wenn seine Oberfläche mit Säure geätzt wird, ungleichförmige Adern (Damascenerzeichnung) zu zeigen; auch durch Umschmelzen verliert er diese Eigenschaft nicht. Man hat sie zu erklären gesucht, dass der Kohlenstoff mit Eisen in verschiedener Weise verbunden sei, und dass diese verschiedenen Kohlenstoffverbindungen je nach ihrer grösseren oder geringeren Neigung zu krystallisiren sich trennen. Dieser Stahl (auch Wootz genannt) wird in Ostindien von den Eingebornen dargestellt (J. 1886, 2), indem das nach einem selbstständlichen kommenen Prozesse dargestellte Roheisen in zerhacktem Zustande mit 10 Proc. zerschnittene Holze der *Cassia auriculata* gemengt, das Gemenge in Schmelztiegel gebracht und mit den Blättern der *Asclepia gigantea* bedeckt wird; die Tiegel werden mit feuchtem Thon verklebt und in einem Ofen bei möglichst niedriger Temperatur ungefähr 2½ Stunden lang erhitzt. Der erhaltene Stahl wird vor dem Ausschmieden nochmals erhitzt. Bei zwei verschiedenen Proben von Wootz ergab die Analyse folgende Zusammensetzung:

	I	II
Gebundener Kohlenstoff	1,333	0,0167
Graphit	0,312	0,0035
Silicium	0,045	0,0006
Schwefel	0,181	Spur
Aluminium	0	0
Phosphor	—	Spur
Arsen	0,037	0

Tiegelstahl von Böhler & Cp.:

	I	II
Kohlenstoff, chem. geb.	1,062	1,123
Silicium	0,187	0,354
Phosphor	0,016	0,024
Schwefel	0,013	0,014
Mangan	0,160	0,216
Kupfer	0,010	Spur
Kobalt und Nickel	Spur	Spur
Wolfram	0,447	—
Eisen aus dem Abgange	98,105	98,269

Bischof (J. 1886, 151) gibt nachstehende Analysen von bewährtem Westerstahl:

	I	II	III	IV
Phosphor	0,029	0,044	0,023	0,016
Schwefel	0,026	0,022	0,024	0,015
Mangan	0,334	0,234	0,230	0,149
Kohlenstoff	1,06	0,75	1,12	1,242

I. Handmeisselstahl. II. Döpperstahl, beide aus England. III. Steirischer Gussstahl „zäh-hart“. IV. Gussstahl von einer grösseren deutschen Fabrik.

Für Stahlschienen¹⁾ werden folgende Angaben gemacht:

1) J. 1882, 19; 1883, 28; 1884, 135 u. 140; 1890, 321.

		Beste	Gute	Spröde	Weiche	Russland	Deutsch- land	England und Frank- reich
ff	Proc.	0,28	0,28	0,25	0,21	0,22	0,25	0,36
.	"	0,67	0,60	0,54	0,74	0,53	0,52	0,61
.	"	0,24	0,15	0,11	0,05	0,11	0,16	0,11
.	"	0,11	0,11	0,18	0,19	0,18	0,12	0,09
k/qmm		66	64	60	52	56	61	66
.	Proc.	19	19	20	20	19	19	18
ung des Quer-	"	36	43	47	53	45	44	40

h Harbord (J. 1896) ist auch der Stickstoff in Stahl zu berücksichtigen;
iemens-Martinstahl, mangelhafte Radreifen (I, II) und Achsen
, sowie normale Achsen (V):

	I	II	III	IV	V
Kohlenstoff	0,297	0,302	0,183	0,258	0,220
Silicium	0,057	0,056	0,034	0,028	0,036
Schwefel	0,102	0,102	0,074	0,053	0,026
Phosphor	0,054	0,055	0,049	0,045	0,029
Mangan	0,875	0,900	0,950	0,750	0,550
Arsenik	0,027	0,029	0,035	0,027	0,007
Stickstoff	0,021	0,023	0,019	0,019	0,011

t einigen Jahren werden Legirungen von Eisen mit Nickel, Mangan, Wolfram,
. dgl. verwendet. (Vgl. J. 1894, 231, Einfluss auf Festigkeit.)
hmelzpunktbestimmungen (J. 1898, 145) ergaben:

unkt	Kohlen- stoff	Silicium	Mangan	Chrom	Wolfram	Bemerkungen
0	1,18	0,21	0,49	—	—	Stahl
	1,32	0,19	1,27	3,40	6,21	Stahl
	—	—	—	—	39,02	Wolframeisen
	—	—	—	—	11,84	Wolframeisen
	5,02	1,65	81,40	—	—	Manganeisen
	6,48	0,14	44,59	—	—	Manganeisen
	6,80	—	—	62,70	—	Chromeisen
	6,40	—	—	19,20	—	Chromeisen
	1,20	—	—	19,10	—	Chromeisen
	1,40	—	—	5,40	—	Chromeisen

ckelstahl¹⁾, vortheilhaft hergestellt durch Zusammenbringen von Nickel-
er gepulverte Erze mit Kohle gemischt, mit flüssigem Eisen, zeichnet sich durch
festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und chemische Einflüsse
Proc. Nickel bei 0,3 bis 0,4 Proc. Kohlenstoff geben den besten Stahl. Der-
Nickelstahl, leicht angelassen, in Oel gehärtet, jedoch weder gewalzt noch ge-
et, sondern lediglich gegossen, zeigt bei normalen Verhältnissen 70 k Festigkeit
mm.

ckelstahl eignet sich wegen Festigkeit, Härte, Zähigkeit u. s. w. zu Schiffswellen und
Achsen, zu Kessel- und anderen Blechen (hochprocentige Nickellegirungen für Schiffs-
ngen, welche die Magnetnadel nicht ablenken und nicht rosten, während nickelärmere
thun und leichter rosten), zu Propellern, Draht zu Torpedoschutznetzen, Dynamo-

J. 1892, 196; 1893, 284; 1895, 197; 1896, 122 u. 184; 1898, 175.

maschinen, Geschützen, Gewehrläufen, Wagenkuppelungen, Getriebe- und Steuer-
Fahrradtheilen, Werkzeugen und endlich zu Gegenständen, bei welchen Zähigkeit
von ausschlaggebender Bedeutung sind. Legirungen von Eisen mit 10 bis 16 Proc.
3 bis 8 Proc. Mangan und 1,5 Proc. Kohlenstoff sollen ausserordentlich zähe sein (J.

Verschiedene Analysen von Nickelstahl ergaben:

	I	II	III
Kohlenstoff, chem. geb.	0,52	0,41	0,32
Silicium	0,39	0,14	0,41
Phosphor	0,03	0,03	0,019
Schwefel	0,02	0,01	0,014
Mangan	0,36	0,19	0,19
Nickel	4,63	5,33	6,54
Kobalt	—	0,05	0,04
Kupfer	0,02	0,27	Spur
Eisen aus dem Abgange	94,03	93,57	92,467

Manganstahl¹⁾, meist mit 2 bis 20 Proc. Mangan, wird mit Hilfe von Fe
hergestellt. Er ist sehr zähe und lässt sich ausgezeichnet härten, wird aber des
mässig hohen Preises wegen in Deutschland wenig angewendet.

Chromstahl²⁾, durch Zusammenschmelzen von Ferrochrom mit Eisen hergest
jetzt von geringer Bedeutung.

Wolframstahl³⁾, in entsprechender Weise hergestellt, wird schon häufiger
Verschiedene Analysen von Wolframstahl ergaben:

	I	II	III
Kohlenstoff, chem. geb.	0,913 Proc.	2,16 Proc.	0,654 Proc.
Wolfram	2,133	6,97	3,846
Silicium	0,224	0,80	0,140
Phosphor	0,033	0,03	0,045
Schwefel	0,006	0,01	0,030
Mangan	0,219	1,14	0,858
Kupfer	0,012	0,01	Spur
Nickel	0,008	—	—
Chrom	—	0,29	—
Eisen aus dem Abgange	96,452	88,59	94,435

Molybdänstahl hält eine Bearbeitung im heissen Zustande, sowie das Hä
aus als der Wolframstahl und zeigt da keine Risse, wo der Wolframstahl sehr oft
weist. Dies dürfte vielleicht auch der Grund für die Versuche sein, Wolframstahl u
lich Chromo-Wolframstahl durch Molybdänstahl zu ersetzen (J. 1897, 261).

Vanadinstahl (J. 1895, 174) kommt sehr wenig vor; auch Siliciumstahl
aussichtsvoll (J. 1890, 324). Durch Erhitzen der betreffenden Metalle mit Silicium
Krystalle von SiFe_2 , SiCr_2 , SiCo_2 und SiNi_2 erhalten (J. 1896, 238); durch Schmelzen
Kohle und Sand im elektrischen Ofen wurde Fe_3Si_2 erhalten (J. 1896, 276).

Beachtenswerth ist noch folgende in Deutschland geltende Bezeichnung des
(vgl. J. 1888, 279; 1889, 263):

Technisch verwerthetes Eisen					
leicht schmelzbar, nicht schmiedbar			schmiedbar, schwer schmelzbar		
Roheisen			schmiedbares Eisen		
mit Graphit	mit amorphem Kohlenstoff	in flüssigem Zustande erhalten	in nichtflüssigem Zustande erhalten		
graues Roh- eisen	weisses Roh- eisen	Flusseisen	Schweisseisen		
		härtbar Fluss- stahl	nicht härtp. Flussschmied- eisen (kurz Flusseisen)	härtbar Schweiss- stahl	nicht H. Schweisse- eisen (kurz Schw

1) J. 1888, 277; 1893, 272; 1895, 201; 1897, 262; 1898, 177.

2) J. 1888, 275; 1893, 215; 1894, 152; 1895, 201; 1896, 122.

3) J. 1884, 8; 1886, 15; 1888, 272; 1893, 215; 1894, 122; 1896, 122.

Statistik.

Roheisenerzeugung in Tausend Tonnen.

	1861	1865	1870	1875	1880	1885	1890	1895	1896	1897
.	3864	4896	6060	6432	7802	7369	8033	7703	8660	8796
nd	592	975	1391	2029	2729	3687	4658	5465	6373	6880 ¹⁾
h	888	1290	1173	1416	1733	1630	1962	2003	2334	2472
.	312	471	565	540	608	713	788	829	933	1035
h-Ungarn	315	292	403	463	464	715	965	1080	837	928
.	286	299	360	427	446	528	927	1454	—	—
.	200	227	300	351	406	464	456	463	—	—
.	2	6	14	29	17	16	14	9	21	—
.	35	50	54	37	86	159	171	218	154	297
länder Europas . . .	30	30	35	40	40	50	50	50	—	—
Summe von Europa	6524	8536	10355	11764	14331	15331	18024	18865		
en von Nordamerika	663	845	1691	2056	3896	4111	9353	9446	8623	9653
länder der Erde . .	100	100	100	100	100	350	250	300		
er Roheisenerzeugung										
Erde	7287	9481	12146	13920	18327	19792	27627	28762		

Jahre 1800 betrug die Production der ganzen Welt nur etwa 825 Tausend Tonnen.
k = 100 k Roheisen (Puddelroheisen) kostete im Jahre

1880	56 Mark
1885	42 „
1890	85 „
1895	52 „
1898	61 „

egen kostet 1 hk

Herrenuhrzugfedern (das Dutzend zu 2 Mark) . . .	8 000 Mark
Damenuhrzugfedern kleinster Sorte	80 000 „
Spiralfedern (sog. Unruh) der kleinsten Damenuhr .	1 736 000 „

Spiralfeder der kleinsten Damenuhr hat eine Dicke von 0,02 mm und wiegt 0,08 g, wiegt 1 Gross 1,152 g; 1 k gibt 868 Gross, von denen jedes in der Fabrik 20 Mark odurch der Preis von 1 736 000 Mark für 100 k Stahldraht in diesen Federn, d. h. der e Preis von unverarbeitetem Golde herauskommt. Da nun der Uhrmacher eine Feder Arbeit des Einsetzens durchschnittlich mit 0,40 Mark in Anrechnung bringt, so ergibt s das Publikum 100 k derartige Uhrfedern mit 5 Millionen Mark bezahlt.

Mangan.

rkommen. Das wichtigste Manganerz ist der Braunstein MnO_2 , weniger werden t Mn_2O_3 , Manganit $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, Hausmannit Mn_3O_4 und Manganspath $MnCO_3$ et. Der Braunstein des Handels ist fast durchweg ein aufbereitetes Gemenge von Pyro-Hausmannit, Braunit und andern Manganerzen.

arstellung ²⁾. Mangan wird besonders mit einem grösseren oder geringeren halte als Ferromangan ³⁾ in Hochöfen unter Zusatz von reichlich Kalk her-

Das Mangan hat eine grosse Neigung, in die Schlacke zu gehen, so dass beim

Im Werthe von 350 Millionen Mark; 1898 lieferte Deutschland 7403 Tausend Tonnen
a. Ausführl. Statistik des Hüttenw. bringen Fischer's Jahresber. d. chem. Technologie.
J. 1880, 9; 1881, 20 und 61; 1882, 17; 1884, 146; 1885, 90; 1886, 155; 1888, 293;
3; 1895, 197; 1896, 183.
C. Prieger in Wiesbaden stellte Ferromangan 1862 zuerst im Grossen dar; jetzt be-
die Gutehoffnungshütte.
ner, Handbuch. 15. Aufl.

Hochofenbetriebe 40 bis 50 Proc. des Mangangehaltes der Erze in der Schmelze wieder zu finden sind und beträgt der Gehalt derselben an metallischem Mangan bis 9 Proc. Einen höheren Mangangehalt als 60 Proc. der Erze überzuleisten ist selten lohnend, da einestheils der Koksverbrauch zu hoch wird und die Production zurückgeht, anderentheils aber das Spiegeleisen selbst bei höherem Mangangehalte durch Aufnahme von Silicium graue Stellen bekommt. Analysen von Spiegeleisenmangan:

	I	II	III
Kohlenstoff	6,21	6,60	5,87
Silicium	0,28	0,09	0,21
Phosphor	0,06	0,30	0,30
Kupfer	0,14	—	0,09
Mangan	69,64	81,24	57,60
Eisen	23,25	12,00	35,03
Kobalt	—	—	0,07

Einige Meter unter der Gicht des Hochofens wird die Temperatur schon so hoch sein, dass die Umwandlung des MnO_2 in Mn_3O_4 nahezu vollendet sein wird, bei welcher Umwandlung bereits Sauerstoff entwickelt wird: $3 MnO_2 = Mn_3O_4 + 2 O$.

Dieser Sauerstoff wird Koks unter Entwicklung von Wärme verbrennen, so dass schon halb der Gicht eine glühende Schicht von Koks befindet. Der aufsteigende Gasstrom enthält gewisse Menge von CO_2 enthalten, welche der Reduction in den tieferen Ofenschichten entgegenkommt, wobei etwa folgende Reaction sich ergibt: $Mn_3O_4 + CO = 3 MnO + CO_2$.

Diese CO_2 wird in Berührung mit glühendem Koks in Kohlenoxyd verwandelt. $CO_2 + C = 2 CO$. In Folge dieser Reaction bestehen die Gichtgase nur aus Stickstoff und Kohlenoxyd, eignen sich zum Heizen von Kesseln und Winderhitzungsapparaten (wobei aber der mitgeführte Manganstaub sehr lästig ist), veranlassen aber auch einen grossen Verlust an Brennstoff. Um die Entstehung des den Hochofengang schädigenden Oberfeuers zu verhindern, ist eine ständige Röstung nothwendig.

Man kann annehmen, dass in einer gewissen Höhe der Hochöfen die gegichteten Erze aus Mn_3O_4 und Fe_2O_3 bestehen. Das Eisenoxyd wird unter der reducirenden Einwirkung des aufsteigenden Gasstromes rasch in metallisches Eisen übergeführt, während Mn_3O_4 durch das Kohlenoxyd nur zu MnO reducirt wird. Die schliessliche Reduction des MnO zu Metall erfolgt durch Berührung mit Kohlenstoff. $MnO + C = Mn + CO$. Es scheint, dass die Reduction des Mangans erleichtert; jedenfalls wird das metallische Mangan erst viel später in Höhe der Formen erzeugt. Geschützt vor der Wiederoxydation durch den Gehalt an Kohlenstoff, durch die Schlackenhüllen, tropft das Mangan gleichzeitig mit dem reducirten Eisen aus dem Gestell des Ofens. Beim Abstich entweicht immer etwas Rauch, bald weiss, bald gelblich, welcher entweder durch die oxydirende Einwirkung der atmosphärischen Luft oder durch dem Metallbad entweichende Mangandämpfe, welche sich augenblicklich oxydiren, gebildet wird. Man muss die Berührung mit Feuchtigkeit beim Abstich vermeiden, weil Mangan das Wasser leicht zersetzt. Man kann daher das Abkühlen durch Anspritzen mit Wasser nur in geringem Masse anwenden. Der Mangangehalt, der unter 30 Proc. ist, und nur dann anwenden, wenn die Temperatur der Rothglühhitze gefallen ist (J. 1890, 290).

Zur Herstellung von kohlenstoffarmem Ferromangan wird Manganoxydul mit 30proc. Ferrosilicium und einem Flussmittel zusammengeschmolzen. In entsprechender Weise kann Ferronickel, Ferrochrom und Ferrowolfram erhalten werden (J. 1893, 273).

Zur Herstellung von kohlenstoffarmem Mangan werden nach Greene (J. 1887, 287) Manganerze durch Wassergas zu MnO reducirt, dieses wird dann durch Schmelzen mit Aluminium oder Magnesium zu Metall reducirt. Das Aluminiumverfahren ist besonders von Goldschmidt weiter ausgebildet (s. Aluminium).

Moissan (J. 1893) erhielt durch Schmelzen von Manganoxydul mit Kohlen in einem elektrischen Ofen Mangan mit 6,4 bis 14,6 Proc. Kohlenstoff. Die Gewinnung von Mangan durch Schmelzen mit Elektrizität ist bis jetzt wenig aussichtsvoll; die Herstellung von Mangan durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlor- und Fluoridmangan (J. 1894, 353 u. 365).

Kupfermanganlegierungen wurden zuerst (1849) von Gersdorff, dann von Er in Wien hergestellt, durch Erhitzen eines Gemenges von Kupfer, Manganoxyd und Tiegel. Jetzt liefert besonders die Isabellenhütte bei Dillenberg Manganbronzen (B58). Sie sind dehnbar, sehr hart, politurfähig, ihre Farbe ist weiss bis rosa. Man hies dieselben, um bei der Affinirung des Kupfers das Kupferoxydul zu reducirn, so dass Manganlegirung eine dem Ferromangan in der Stahlfabrikation entsprechende Rolle Manganneusilber aus 80 Proc. Kupfer, 15 Proc. Mangan und 5 Proc. Zink ist weiss, gut verarbeiten und nimmt eine schöne Politur an. Manganbronzen zeigen grosse (J. 1892, 197).

Mangansilicium, SiMn_2 , erhalten durch Erhitzen von Manganoxyd mit Kieselsäure im elektrischen Schmelzofen, ist sehr hart, spröde, metallisch glänzend. Durch Kupfer und Silicium entsteht Kupfersilicium, SiCu_2 , als sehr harte Legirung. (307.)

Kobalt.

Kobalt kommt hauptsächlich als Speiskobalt CoAs_2 und als Kobaltglanz vor.

Bei Gewinnung von Kobalt¹⁾ werden die Erze oxydirend, dann chlorirend und ausgelaugt; aus der gereinigten Lösung wird Kobalt als Oxyd gefällt, dann reducirt wird, oder elektrolytisch. Nach Vortmann (J. 1894) werden Kobalt- als auch Nickelsalze bei Abwesenheit von Alkalisulfaten durch den Strom in der Weise zersetzt, dass sich an der Kathode Kobalhydroxydul Nickelhydroxydul oder basische Salze derselben abscheiden. Wird nach einiger Richtung des Stromes gewechselt, so löst sich das abgeschiedene Nickeloxydul auf, während das Kobaltoxydul zu Kobaltoxydhydrat oxydirt wird. Indem zu Zeit die Richtung des Stromes umgekehrt wird, gelingt es, alles Kobalt als schwarzes Hydroxyd zu fällen, während das Nickel in Lösung bleibt (vgl. J. 1892, 1895, 196). Wohl das meiste Kobalt wird gleichzeitig mit Nickel gewonnen.

Kobalt besitzt eine fast silberweise Farbe mit einem Stich ins Röthliche, hat lebhafteren Glanz als Nickel und lässt sich gut poliren. Durch Elektrolyse oder durch Reduction aus dem Oxyd erhalten, ist es geschmeidig und dehnbar; unter den gewöhnlichen Umständen zerbröckelt, ist das Kobalt porös und krystallinisch und gestattet weder eine Behandlung mit Hammer noch ein Auswalzen. Nach Fleitmann ist die Ursache dieses Mangels an Dehnbarkeit eine Absorption von Kohlenoxyd, und lässt sich durch Zusatz von 0,1 Proc. Magnesium vermeiden. Erst in sehr hoher Temperatur schmilzt es (S. 156). In der Weissglühhitze lässt sich Kobalt und Eisen mit Kobalt zusammenschweissen und auf beiden Seiten mit Kobalt plattirtes Eisen auf den dünnsten Nummern auswalzen. Von verdünnten Säuren wird es langsam, von Salpetersäure und Königswasser leichter aufgelöst²⁾.

Kobaltfarben. Die auf Kobaltfarben zu verarbeitenden Erze werden geröstet und dann mit Safflor oder Zaffer. Je nach der Reinheit der gerösteten Kobalterscheidet man ordinäre (SO), mittlere (MS) und feine (FS und FFS) Safflore. Man stellt aus dem Safflor dar: die Smalte, das Kobaltultramarin, das Kobaltbleum (Coelin) und das Rinmann'sche Grün (Kobaltgrün, Sächsischgrün), ferner das Kobaltgelb, das Kobaltviolet und die Kobaltbronze.

Kobaltmalte. Schmilzt man Zaffer (unreines Kobaltoxydul) mit Kieselsäure und Kali zusammen, so erhält man ein tiefblaues Glas, welches im feingemahlenen Zustande unter dem Namen Kobaltmalte bekannt ist³⁾. Man stellt die Smalte auf den Blaufarbenwerken dar, indem man die

¹⁾ J. 1888, 294; 1890, 338; 1893, 285; 1894, 246; 1895, 195.

²⁾ J. 1880, 171; 1882, 120; 1883, 149; 1884, 150; 1886, 158.

³⁾ Von Schürer Mitte des 16. Jahrhunderts entdeckt. Derselbe verkaufte sein Geheimniss an Engländer, welche Farbmühlen anlegten und das Kobalt aus Sachsen kommen liessen. In späterer Zeit entstanden in Böhmen 11 Farbmühlen. Alle diese Werke gingen aber ein, als Kaiser Johann I. die Kobaltausfuhr aus Sachsen verbot und selbst die noch bestehenden Blaufarbenwerke bei Schneeberg anlegte.

gerösteten Kobalterze mit Quarz und Potasche in Häfen in einem Glasofen zusammengepresst, das erhaltene Glas wird, sowie es aus dem Ofen kommt, abgelöscht, wodurch es mürbe zerfällt. Darauf wird das Glas gepocht und mit Wasser fein gemahlen. Das feingemahlene Pulver lässt man mit Wasser in Waschfässern stehen, was sich zuerst absetzt, ist das Streublau (Streusand), welches auf die Mühle zurückgegeben oder in den Handel kommt. Aus der trüben Flüssigkeit setzen sich nach und nach ab Couleur (gröbere Eschel und Sumpfeschel. Durch wiederholtes Mahlen und Auswaschen stellt man gewöhnlichen Smalte verschiedene Sorten dar. Die beste, d. h. die kobaltreichste Sorte ist das Königsblau. Ludwig fand in 100 Theilen

norwegischer Smalte		deutscher Smalte	
	höhere Couleur	hohe Eschel	grobe blasse Coul.
Kieselsäure . . .	70,86	66,20	72,11
Kobaltoxydul . . .	6,49	6,75	1,95
Kali und Natron . .	21,41	16,31	1,80
Thonerde	0,43	8,64	20,04

Man benutzt die Smalte zum Bläuen des Papiers, der Leinwand und der Stärke, zum Färben des Krystallglases, der Porzellan- und Fayencewaaren und des Emails u. s. w. In neueren Zeit ist die Smalte in ihrer Anwendung zum Bläuen fast ganz durch das Ultramarin verdrängt worden.

Kobaltspeise. Da das Rösten der Kobalterze meist nicht lange genug fortgesetzt wird, um das in den Erzen enthaltene Nickel zu oxydiren, so schmilzt dieses in den Häfen mit noch vorhandenen Metallen und dem Arsen zu einer Masse zusammen, welche Kobaltspeise genannt wird. Sie ist von weisser, ins Röthliche gehender Farbe, starkem Metallglanz und besteht aus 40 bis 56 Proc. Nickel, 26 bis 44 Proc. Arsen, ausserdem aus Kupfer, Eisen, Schwefel u. s. w. Eine aus dem sächsischen Erzgebirge stammende Speise bestand nach von R. Wagner (1870) ausgeführten Analyse aus:

Nickel	48,20
Kobalt	1,63
Wismuth	2,44
Eisen	0,65
Kupfer	1,93
Arsen	42,08
Schwefel	3,07

Nickel.

Vorkommen. Die wichtigsten Nickelerze sind: KupfERNickel (Rothnickelkies), Antimonnickel NiSb, Weissnickelkies NiAs₃, Nickel- oder Haarkies, Nickelantimon glanz NiSbS. Besonders wichtig ist der in Neucaledonien vorkommende Garnierit (Pimelit oder Numeit), ein Nickel-Magnesiumhydrosilicat (mit 11 bis 16 Proc. Nickel) sowie die Sudburyerze (nickelhaltiger Chalcopyrit und Pyrrhotit) und Genthit, welche 29 Proc. NiO in Oregon (J. 1896, 184). Am Ural findet sich kieselsaures Nickeloxyd als Revdinskitt (J. 1890, 339). Auch ein mit Nickelerzen durchsetzter Magnetkies Schwefelkies dient zur Nickelgewinnung, auch die Kobaltspeise der Blaufarbenwerke und gewisse bei manchen Kupferhüttenprocessen erzeugte Producte, z. B. der Nickelvater, bei der Verhüttung des Kupferschiefers in Mansfeld als Nebenproduct auftritt. Auch in Braunsteinsorten findet sich Nickel¹⁾ sowie in gewissen Magneteisensteinen.

Herstellung²⁾. Die Nickelerze kommen (abgesehen von Amerika) meist in anderen Erzen oder Gangart gemengt vor, so dass der eigentlichen Nickeldarstellung meist ein Concentrationsschmelzen vorausgeht. Als Concentrationsmittel verwendet man bei Erzen, welche das Nickel als Schwefelmetall enthalten, Schwefeleisen.

1) In England stellte man früher aus den Rückständen der Chlorbereitung mittelst Braunstein Kobalt und Nickel dar; nach Gerland gab 1 t Braunstein durchschnittlich 2,5 t Nickel und 5 k Kobalt.
2) J. 1880, 160; 1881, 68; 1882, 120; 1883, 149; 1884, 150; 1885, 99; 1886, 156; 1887, 189; 1892, 201; 1893, 281; 1894, 245; 1895, 195; 1897, 379; 1898, 169 u. 282.

gegen, in denen das Nickel neben Arsen vorkommt, das Arsen. Das Product im ersten Falle Stein, in dem zweiten Speise. Aus diesen nickelhaltigen Producten stellt man dann auf trockenem oder auf nassem Wege entweder metallisches Nickel oder eine Legirung desselben mit Kupfer dar.

Auf der Isabellenhütte zu Dillenburg wird der nickelhaltige Schwefel- und Arsenstein, welcher im Durchschnitt 7,5 Proc. Nickel enthält, zunächst in überwölbten Schmelzöfen geröstet, zerschlagen, im Krummofen mit Koks auf Rohstein (I) verarbeiteten, welcher geröstet und dann in demselben Ofen mit Schlackenzusätzen auf Konzentrationsstein (II) verschmolzen wird. Um den Eisengehalt zu vermindern, aber noch so viel Schwefel darin zu lassen, dass der Stein der Zerkleinerung zugängig bleibt, wird derselbe im Herde verblasen, wodurch der Refraktionsstein (III) entsteht, aus welchem dann auf nassem Wege Nickel oder Nickellegirung dargestellt wird.

	I	II	III
Nickel	19	24	35
Kupfer	13	39	43
Eisen	35	12	2
Schwefel	33	25	20

Schwedische und norwegische Erze mit 2 bis 4 Proc. Kobalt und Nickel werden im Hochofen mit Koks verschmolzen. Die Beschickung besteht aus 70 k gebranntem Kalk auf 500 k Erz, 50 k Kalkstein und Converterschlacke. Ein Ofen setzt in 24 Stunden 20 t Erz und 1,5 t Schlacke auf 2 t Stein mit etwa 30 Proc. Nickel und Kobalt bei 2- bis 3monatlichem Gange durch, wobei der flüssige Stein direct in die mit feinem Material ausgefütterte Birne mit seitlichen Düsen (vgl. S. 241) abgestochen wird. Der 30proc. Stein wird auf 75 bis 77 Proc. angereichert und dann dem nassen Bessemerprocess übergeben. Die Flamme beim Bessemeriren¹⁾ ist anfangs kurz und gelb, dann weisser und nach 2 bis 3 Minuten rauchig; Schwefel und Arsen entweichen mit der ganzen Inhalt beginnt heftig zu kochen. Bei der Oxydation des Eisens gegen Ende des Processes verschwindet der Rauch und die Flamme wird immer heller. Nach 25 Minuten ist der Process beendigt. Der Ofeninhalt wird in eine eiserne Form gegossen, wobei eine Sonderung von Stein und Schlacke nach dem spec. Gewichte stattfindet. Der Stein enthält 75 bis 77 Proc., die Schlacke 1 bis 2 Proc. Kobalt und Nickel. (J. 1889, 268).

Nickel- und arsenhaltige Erze, Kobaltspeise u. dgl. nickel- und arsenhaltige Hüttenproducte werden durch wiederholtes Rösten und Schmelzen mit entsprechenden Zuschlägen angereichert. Man schmilzt arsenhaltige Nickelerze auf Speise z. B. zu Sangerhausen im Mansfeld'schen, oder man in Freiberg und am Unterharze bei der Kupfer-, Silber- und Bleigewinnung erhaltene Speisen concentrirt, auf der Altenauer Hütte arsenfreie Hüttenproducte, z. B. nickelhaltige Kupferschlacken oder nickelhaltige Rückstände von der Silberextraction, auf Nickelspeise zu schmelzen. Die Nickelspeisen enthalten 40 bis 55 Proc. Nickel, 30 bis 40 Proc. Arsen, ausserdem Schwefel, Eisen, Wismuth, Kupfer.

Der Nickelausscheidung auf nassem Wege geht gewöhnlich ein Rösten der Speise oder nickelhaltigen Hüttenproducte (Speise, Stein) voraus, um das vorhandene Nickel in Eisenoxyd überzuführen, Nickel, Kupfer und Kobalt aber als Sulfate oder Salze in Wasser löslich zu machen. Aus der Lösung wird das Nickel als Oxyd oder Hydroxyd gefällt und aus dem Niederschlage Nickel dargestellt.

Aus der Speise lässt sich das Arsen entfernen, wenn man die geröstete Speise mit einem Gemenge von Natronsalpeter und Soda glüht, das entstandene Natriumarseniat mit Wasser auswascht, den Rückstand mit Schwefelsäure behandelt und dann unter Zurücklassung von Eisenoxyd Nickel und Kobaltvitriol auszieht. Nach dem Vorschlage von Wöhler kann man das Arsen

¹⁾ J. 1889, 268; 1894, 245 u. 249; 1895, 196; 1896, 190.

durch Schmelzen der Speise mit Schwefelnatrium und Auslaugen der Masse in Gestalt von Salz entfernen. — Die Fällung des Nickels aus der Lösung geschieht durch Kupfer, der man bei fractionirter Fällung zuerst Eisen und Arsen, dann Kupfer abscheiden kann, nur noch Nickel in der Lösung sich befindet, aus welcher das Nickel durch Kalkmilch gefällt wird. — Zur Ueberführung des Nickelniederschlags in Nickelmetall wird das Nickel nun mit Roggenmehl und Melasse zu einem steifen Teig eingestampft, der in Würfel von 3 cm Seite zerschnitten wird. Diese Würfel werden getrocknet, dann mit Kohlen in Tiegeln bei starker Hitze zu Metall reducirt; dasselbe geht seiner Strenghüssigkeit weiter in einen stark zusammengesinterten, äusserlich dichten Zustand über und kommt so allmählich in kleinen, etwas unregelmässigen Würfeln von etwa 1 cm Seitenlänge in den Handel. Würfelnickel enthält 94 bis 99 Proc. Nickel. Seit der Einführung der galvanischen Fällung bringt man das Nickel in Barren von grosser Reinheit in den Handel.

Weitaus das meiste Nickel wird jetzt aus amerikanischen Erzen gewonnen.

Auf die neucaledonischen Nickelerze hat 1867 zuerst Garnier aufmerksam gemacht. Schon 1863 fand er die Ausstriche nickelhaltiger Lagerstätten, und 1875 Dana das Erz nach ihm eingesendeten Proben unter dem Namen Garnierit. Anfang 1877 erhielt Garnier das erste Patent zur Verhüttung der caledonischen Nickelerze „auf trockenem Wege“, während Christophle und Bouilhet den nassen Weg empfahlen. Bis zur Eröffnung der neucaledonischen Gruben im J. 1878 betrug die Nickelproduction für die ganze Erde 400 t, aber 1880 bereits 1200 t und 1884 sogar 2000 t. 1886 erfuhr der Verbrauch durch die Anwendung zu Panzerplatten eine Steigerung von 400 bis 500 t jährlich. 1887 im Ganzen etwa 3000 t verbraucht wurden, von denen 2400 t allein auf Europa entfielen. Damals war Caledonien mit etwa 2600 t fast der alleinige Producent. Seitdem hat die 1888 kaum bekannten canadischen Gruben von Sudbury eine rasche Entwicklung genommen. Zur Zeit werden jährlich etwa 6200 t Nickel gewonnen, davon etwa 5000 t aus amerikanischen Erzen.

Nach Garnier werden die Erze zunächst von ihren Gangarten durch Schmelzen mit oder ohne Zusatz eines Flussmittels befreit. Der erhaltene Rohstein (I) wird in einer Bessemerbirne bis zum Verschwinden des Eisens behandelt. Die Birne kommende Masse (II) enthält wesentlich Nickel, Kobalt und Kupfer:

		Rohstein	
	Erz	I	II
Nickel	3,0	6,0	55
Kobalt	1,0	2,0	15
Kupfer	0,5	0,8	6
Eisen	23,0	38,2	2
Schwefel	42,5	53,0	22
Gangmasse	30,0	—	—

Das Product wird auf nassem Wege oder elektrolytisch verarbeitet.

Garnierit aus Neucaledonien wird in England in kleinen Kupolöfen geschmolzen, welche täglich 25 bis 30 t Erz mit etwa 20 Proc. Koks von der Bessemer-Verhüttung verarbeiten. Das Ofenproduct enthält 50 bis 55 Proc. Nickel, 25 bis 30 Proc. Eisen und 16 bis 18 Proc. Schwefel. Zur Concentration werden die gepulverten und gerösteten Schwefelmetalle mit Quarzsand wieder geschmolzen, um das Eisen zu entfernen. So concentrirt man täglich 2000 k Schwefelmetall auf sogenannten Concentrationsstein. Die Schlacke enthält noch ungefähr 2,2 Proc. Nickel und wird zum Reductionsofen als gutes Flussmittel. Durch die erste Concentration sinkt der Eisengehalt auf 2,5 bis 3,0 Proc. und durch die zweite auf 0,5 bis 0,75 Proc., während die Schwefelmenge von mindestens 16 Proc. sich gleich bleibt. Im Bessemer-Converter erfolgt die Operation rascher; 1000 k Schwefelmetall vom Kupfer befreit man mit Wind von etwa 40 cm Quecksilberdruck; die Temperatur sinkt durch die Schwefelverbrennung, und zum Eisenverschlacken setzt man Sand hinzu. In $1\frac{1}{3}$ Stunden vollständig erfolgt, wenn der Eisengehalt nicht 36 Proc. übersteigt. Bei mehr Eisen ist das Bad abzuschäumen und nach 25 Minuten Blasen neueres Flussmittel einzubringen, weil die Reinigung unvollkommen wird, wenn viel Schlacke im Converter bleibt. Deutet diese auf Nickeloxidaufnahme, so sticht man in C.

Der Eisengehalt ist unter 0,5 Proc. Nur Kobalt bleibt im Product zurück. Schlacke enthält 14 bis 15 Proc. Nickel, also viel mehr wie die Flammenofen- und zwar als mechanisch eingemengte Stückchen. Man bringt sie in den Ofen zurück. — Der erhaltene Concentrationsstein besteht hauptsächlich aus Schwefelnickel oder einem Gemisch von Schwefelnickel und Schwefelkupfer, von Haus aus aus kieselhaltigem Erz gewonnen war, mit nicht über 0,5 Proc. und ebensoviel anderen Fremdstoffen. Der Stein wird fein zerkleinert, gesiebt und im Flammenofen geröstet. Reines Schwefelnickel röstet 8 Stunden lang, mit Schwefel eingemengt aber nur 6 Stunden. 24 hk geröstetes Metall braucht dabei 20 hk, die Ofentemperatur ist dunkelroth, aber gegen Operationsschluss hellroth. Das Metall enthält höchstens 1 Proc. Schwefel wird fein gemahlen, gesiebt und in einem Ofen bei Hellrothglut in Posten von 5 hk in 6 Stunden geröstet. Dies Product besteht aus Nickeloxyd, oder Oxyden des Nickel und Kupfer und muss höchstens 1 Proc. Schwefel enthalten. — Für die Reduction mengt man das Oxyd erst mit Holzkohlepulver. (J. 1892, 202; 1893, 282; 1897, 379.)

Sudburyerze (Canada) mit etwa 3 Proc. Nickel und 3 Proc. Kupfer werden in grossen Ofen geröstet, dann in einem Schachtofen auf Rohstein verschmolzen. Im Durchschnitt hat der Rohstein folgende Zusammensetzung: Kupfer 20 Proc., Nickel 18 bis 23 Proc., Eisen 10 Proc., Schwefel 20 bis 30 Proc. Der Nickelhalt wechselt in ziemlich weiten Grenzen, bemüht ist, denselben dem Wunsche der Käufer anzupassen. — Auf den Werken der Copper Company in Sudbury wird der Nickelrohstein in Birnen concentrirt bez. Es sind zu diesem Zwecke drei Birnen aufgestellt, von welchen die eine im Betriebe während die zweite mit frischem Futter versehen wird und die dritte für eine neue Hitze vorbereitet steht. Der Rohstein wird umgeschmolzen und in diesem Zustande ähnlich wie Kupfer in die Birne geleitet. In der so eingerichteten Bessemeranlage werden in 24 Stunden 25 t Rohstein verarbeitet, wobei 15 t Concentrationsstein fällt. Durch das Verblasen werden fast das ganze Eisen des Rohsteines verschlackt und der Schwefelhalt bis auf 5 Proc. herabgesetzt. Das Kupfer wird in dem Spurstein auf 45 Proc. und Nickel auf 40 Proc. angereichert. Die beim Verblasen eines 20proc. Steines auf 40proc. Spurstein anfallenden Schlacken halten nur ungefähr 3,5 Proc. Nickel und 2 Proc. Kupfer. Diese Schlacken werden der Schachtofenarbeit zurückgegeben. Der durch Bessemeren erzeugte Concentrationsstein enthält im Mittel: Kupfer 43,36 Proc., Nickel 39,96 Proc., Eisen 0,3 Proc., Schwefel 13,76 Proc., Phosphor 0,024 Proc. und Gold 0,1 bis 0,5 Unzen (0,00034 bis 0,0017 Proc.) für 1 t. — Bei der Verarbeitung des Concentrationssteines in den Vereinigten Staaten richtet sich insbesondere darnach, ob eine KupfERNickellegirung oder aber Nickeloxyd und metallisches Nickel verlangt werden. Für den ersteren Zweck wird der Concentrationsstein zunächst geröstet und dann entweder mit Holzkohle oder mit reducirenden Gasen direct auf genannte Legirung reducirt. Letztere wird raffinirt und hält 50 Proc. Kupfer, 49 Proc. Nickel und kleine Mengen von Silicium, Eisen und Kohlenstoff. Diese Legirung wird im Handel mit „50—60“ bezeichnet und findet zum grossen Theile zur Darstellung des Neusilbers ihre Verwendung. Wegen ihres niederen Schmelzpunkts, und ihre Verwendung bietet insofern einen ökonomischen Vortheil, als zur Darstellung des Neusilbers nur noch ein Zinkzusatz nothwendig ist. — Handelt es sich jedoch darum, den Concentrationsstein auf Nickeloxyd oder metallisches Nickel zu verarbeiten, so wird zur Trennung des darin enthaltenen Kupfers der „Orford“-Process benutzt. Bei dem Schmelzen des Concentrationssteines und der Böden mit rohem Glaubersalz geschieht in einem Ofen. Der Zuschlag des Natriumsulfats muss so geregelt werden, dass das meiste Kupfer in Sulfide überführt wird. Letztere Schwefelverbindungen bilden mit der im Schachtofen ebenfalls entstandenen Soda eine leichtflüssige Schmelze, welche sich von dem schwereren Nickel leicht trennt, indem sie die sog. „Köpfe“ bildet, während das Schwefelnickel in den „Böden“ (bottoms) ansammelt. Die Trennung der Schwefelverbindungen im gegebenen Zustande erfolgt nach dem spec. Gewichte, wodurch eine Anreicherung der Steine bewirkt wird. Die von den Böden abgetrennten Köpfe werden dem Einflusse der Atmosphäre ausgesetzt, wobei in denselben durch den Verwitterungsprocess Aetznatron entsteht. Diese Köpfe werden dann wieder mit Concentrationsstein umgeschmolzen, wobei das Aetznatron einen Theil des im Stein enthaltenen Schwefels aufnimmt und mit dem vorhandenen Kupfer und Eisen neue Schwefelverbindungen entstehen lässt, die sich in Folge ihres kleineren spec. Gewichtes in dem oberen Theile der Schmelze ansammeln, während das Nickel in halbmetailischem Zustande zu

Boden fällt. Die so entstandenen „Böden“ werden dann nach dem Schema weiter wobei man schliesslich reines Schwefelnickel erhält, welches durch Röstung in Nickel führt wird (J. 1896, 189; 1897, 379).

Auf der Hütte von Saint Denis, der Firma Christofle gehörig, hat man ca Erze gleichzeitig auf trockenem und nassem Wege verarbeitet; letzterer bedarf hau kupfERNICKELHaltige Steine von einem ersten Schmelzen von kupfer- und nickelhaltig. Aber das ist nur eine nebensächliche Production; die Trennung erfolgt in einer chlorw sauren Lösung. Man beginnt mit der Steinbehandlung mittels Chlorwasserstoffsäure u den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff zum Füllen des Kupfers aus den von früll rationen herrührenden Lösungen. Das Eisen fällt man, indem man dasselbe durch und einen Luftstrom oxydirt. Das Nickel endlich erhält man als einen grünlichen, g Hydratniederschlag mittels Kalkmilch. Dieses Oxyd kann man zur Darstellung v sulfat für die Galvanoplastik verwenden, oder getrocknet und calcinirt zusammen mit d gewonnenen Oxyd reduciren (vgl. J. 1886, 156; 1892, 207).

Zur Herstellung von Kobalt und Nickel werden nach Moissan (J. 1893) Oxyde mit Kohle gemischt im elektrischen Schmelzofen leicht reducirt. Mit über Kohle erhaltenes Nickel enthielt:

Nickel	86,10	87,62	90,40
Kohlenstoff	13,47	11,90	6,19

Eigenartig ist das Verfahren von Mond¹⁾, Nickel als Kohlenoxyd d ung zu gewinnen. Darnach wird das in nickelhaltigen Erzen enthaltene N nächst durch „Rösten“ in Oxyd übergeführt, welches dann durch „Reduction metallischen Zustand übergeführt werden muss, um eine Vereinigung desse Kohlenoxyd zu ermöglichen. Da die Temperatur, bei welcher die Reduction a werden muss, bedeutend höher (300° bis 400°) liegt als diejenige, bei welcher handlung mit Kohlenoxyd zu geschehen hat, so muss das Material nach der I möglichst schnell (um einen ununterbrochenen Betrieb zu ermöglichen) auf bestimmte Temperatur (50 bis 60°) abgekühlt werden, bevor es der Einwir Kohlenoxydes ausgesetzt werden kann. — Die Reduction des Nickeloxys Generator- oder Wassergas beginnt bei etwa 300°, bei 350° findet die Redu mässiger Schnelligkeit statt und wird das bei dieser Temperatur reducirt Ni Kohlenoxyd bei 50 bis 60° sehr leicht und fast vollständig aufgenommen. flüchtigung des Nickels findet am schnellsten und vollständigsten bei 50 bis 0 wird diese Temperatur überschritten, so findet sofort eine Zersetzung des anfä bildeten Nickelkohlenoxyds statt; es erfolgt eine Abscheidung von metallischen so dass die Verflüchtigung wiederum nur eine theilweise wird. — Der Apparat die Erfüllung dieser Bedingungen bei der technischen Anwendung des Verfa stattfindet, besteht aus zwei Haupttheilen, dem „Reducirer“ und dem „Verflüchtigen stehende, neben- oder übereinander angeordnete Cylinder, welche Abtheilungen d die miteinander in Verbindung stehen. Im „Verflüchtiger“ findet die Behan reducirt und auf eine bestimmte Temperatur abgekühlten nickelhaltigen Mat Kohlenoxyd statt. Im „Reducirer“ erfolgt hingegen die Ueberführung de oxydes in den metallischen Zustand und Abkühlung desselben auf die für die lung mit Kohlenoxyd geeignetste Temperatur. — Der „Reducirer“ muss so ein sein, dass in allen Theilen desselben die Temperatur des in Behandlung bet Materials je nach Bedarf verändert und innegehalten werden kann. Um di ermöglichen, wird der „Reducirer“ aus einzelnen kurzen Cylindern zusamme deren jeder für sich allein von aussen erhitzt oder abgekühlt werden kann, vollständige unabhängige Controle über die Temperatur des Materials in jedem Cylinder desselben zu ermöglichen. — Das Erhitzen oder Abkühlen der Cylinder oder Abtheilungen findet im hohlen Boden *H* (Fig. 198 u. 199) e

1) J. 1891, 210; 1892, 199; 1898, 170.

Der Hohlraum ist durch eine Scheidewand so getheilt, dass die Heizgase, die kalte
er das Kühlwasser, welche durch die Oeffnung O_1 in den Hohlraum eintreten,
der Richtung des Pfeiles denselben durchstreichen und durch die Oeffnung O
nen können. Die Oeffnung O_1 eines jeden Cylinders ist durch eine Röhre,
einen Schieber oder ein Ventil enthält,

Bedarf mit einer Heissluft-, Luft- oder
leitung verbunden, während die Oeff-
mit den entsprechenden Abzugskanälen
leitungen in Verbindung steht. Die
n Cylinder sind oben offen und werden
inander gesetzt, dass der Boden des
en Deckel des darunter befindlichen

Um eine gleichmässige Vertheilung
unterbrochene Fortbewegung des in Be-
g befindlichen Materials über die er-
oder abgekühlten Böden der einzelnen
r zu ermöglichen, bringt man im oberen
es Cylinders eine Platte P an, welche
Triebwelle zwar anschliesst, deren freie
ng jedoch nicht hindert. Die Platte
en kleineren Durchmesser als der
r, so dass ein Zwischenraum z freibleibt,
elchen das Material auf den Boden des
rs fallen kann. Die Triebwelle N
jedem Cylinder zwei Rührer, welche
aterial auf der Platte P von der Mitte
den Umfang derselben und am Boden
inders vom Umfang gegen die Mitte
n schaffen, wo es durch die Oeffnung
che vom Heizraume H abgeschlossen

die im benachbarten unteren Cylinder
che Platte P fällt. Die obersten zwei
i Abtheilungen des Reducirers dienen zum Erhitzen des nickeloxydhaltigen
ls auf die zur Einleitung der Reduction nöthige Temperatur (300^0). In den
olgenden Abtheilungen findet die Reduction statt, dabei wird viel Wärme frei,
die Zuführung der Heizgase in die Heizkammern hier allmählich verringert
muss, um die Temperatur des Materials nicht über 400^0 steigen zu lassen; die
eiter unten befindlichen Abtheilungen werden weder geheizt noch gekühlt, da
ctionswärme genügt, um die Temperatur im Apparat auf 300 bis 400^0 zu erhalten.
untersten Abtheilungen hingegen wird das reducirte Material durch Einführen
ter Luft oder Wasser in die Kammern H so weit abgekühlt, dass die Temperatur
den „Verflüchtiger“ gelangenden Materials 50 bis 60^0 beträgt.

ur Gewinnung von metallischem Nickel aus Nickelcarbonyl in Form von Kugeln oder
en Massen, wobei dieser Uebelstand vermieden wird und das gewonnene Material beson-
Herstellung von Legierungen geeignet ist, werden die nickelcarbonylhaltigen Gase nicht
Kammern geleitet, sondern über metallisches Nickel, welches in Form von kleinem
n granulirtem Zustande angewendet wird, während das Metall auf die zur Zersetzung des
ls (ungefähr 200^0) erforderliche Temperatur erhitzt wird. Das aus dem Carbonyl ab-
dene Nickel überzieht das schon vorher vorhandene Schrot, welches in Folge dessen be-
an Durchmesser zunimmt.

ickel ist fast silberweiss mit einem geringen Stich ins Gelbliche, strengflüssig, ziemlich
hr dehnbar und politurfähig und hat 8,97 bis 9,26 spec. Gewicht. Im reinen Zustande

Fig. 198.

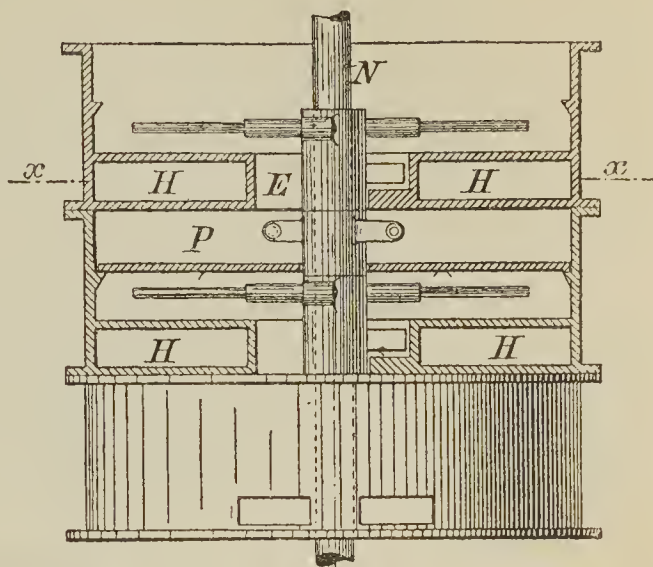
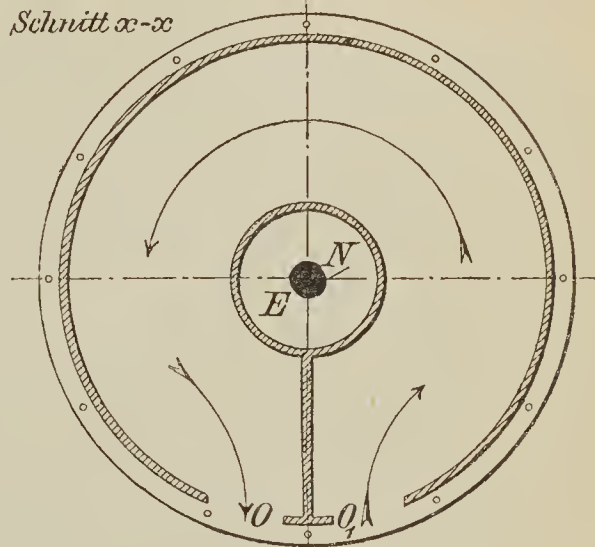
Schnitt $x-x$ 

Fig. 199.

lässt es sich walzen, schmieden und zu Draht ziehen. Es hat manche Aehnlichkeit mit Eisen, unterscheidet sich aber durch seine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien; von demselben, eignet sich daher auch zur Herstellung von Tiegeln u. dgl. für Laboratorien; seiner silberähnlichen Farbe wegen und weil es den Einflüssen von Luft, Wasser und vielen Säuren ziemlich widersteht, findet es zur Herstellung silberähnlicher Legirungen, namentlich des Neusilbers oder Argentans (S. 256) und auch als Bestandtheil der Schiffs- und Münzen (im Deutschen Reiche¹⁾, in der Schweiz, in Belgien u. s. w.), und endlich als Zusatz zu anderen Metalle Anwendung. Dem durch Schmelzen im Grossen erhaltenen Nickel wird durch Folge von Porosität und krystallinischem Gefüge die Dehnbarkeit ab, was nach Fleiss auf Absorption von Kohlenoxyd zurückgeführt werden kann. Man beseitigt diesen Uebelstand durch Umschmelzen mit etwa 0,1 Proc. Magnesium oder mit Mangan. — In der Weissgluth lässt sich Nickel mit Stahl und Eisen zusammenschweissen. Auf einer oder auf beiden Seiten mit Nickel plattirtes Eisen lässt sich bis zu den dünnsten Nummern auswalzen, ohne die Lösung der beiden Metalle stattfindet.

Die Angreifbarkeit der Nickel-Kochgeschirre durch organische Säuren ist unbedenklich. Nickelplattirte Geschirre verloren z. B. beim Stehen mit 2proc. Essigessenz 24 Stunden auf 290 qm Angriffsfläche 24 bis 29 mg, bei 3stündigem Kochen damit 12 bis 14 mg. Der Angriff von Weinsäure, Citronensäure und Milchsäure ist fast ebenso. Die Verwendung der Nickelgeschirre im häuslichen Gebrauch ist völlig gefahrlos, zum Aufbewahren von Nahrungsmitteln sollten sie jedoch nicht verwendet werden (J. 1889, 269).

Wolfram und Chrom.

Durch Reduction der betreffenden Oxyde mit Kohle im elektrischen Schmelzofen erhaltenes Chrom enthält 8 bis 12 Proc. Kohlenstoff, während das Wolfram 19 Proc. Kohlenstoff enthält (J. 1893, 287). Aus einem Gemisch von Chrom mit Schwefelantimon soll ebenfalls durch Elektrolyse Chrom erhalten werden (J. 1893, 288). Leichter werden die Eisenlegirungen durch Schmelzen der Erze mit Kohle oder mit Silicium (vgl. S. 226) erhalten. Aus Eisenwolframlegirungen wurden die krystallinen Verbindungen $\text{FeWo}_2 + \text{Fe}_2\text{Wo}_3\text{C}_3 + \text{Fe}_4\text{W}$ erhalten (J. 1893, 289). In der Natur Chrom und Wolfram erhält man mittels Aluminium (s. d.). Legirung von Chrom und Wolfram mit Aluminium empfiehlt Moissan (J. 1895) zur Herstellung anderer Legirungen, wobei Aluminium wieder ausgeschieden wird.

Chrom mit verschiedenen Metallen legirt vermehrt erheblich deren Härte und Zähigkeit. Chrom macht auch die Metalle widerstandsfähiger gegen Säuren, Alkalien und andere chemische Stoffe bei der Herstellung von chemischen Apparaten und ebenso von Küchengeräthen (J. 1896, 238).

Kupfer.

Kupfer war schon in den ältesten Zeiten bekannt und wurde von den Griechen und Römern zum grössten Theil von der Insel Cyprien bezogen, daher der Name Cuprum, Kupfer.

Kupfererze. Das gediegene Kupfer kommt in grossen Mengen am Oberen Nordamerika²⁾, ferner in Chile, Bolivien und Peru vor. Kupfersand und Kupfererz aus Chile bestehen aus etwa 60 bis 80 Proc. Kupfer und 20 bis 40 Proc. Quarz. Rothkupfererz Cu_2O , Kupferlasur oder Azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ und Malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ sind für Deutschland weniger wichtig als die Sulfide: Kupferglanz, Cu_2S , Buntkupfererz $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ und der Kupferkies, CuFeS_2 . Kupferschiefer ist ein im Zechenrevier vorkommender bituminöser Mergelschiefer (Mansfeld) mit eingesprengtem Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz.

1) 10 Pfg. = 4,44 g der Legirung von 1 Th. Nickel und 3 Th. Kupfer. Neben der Härte des Nickels sind die grosse Härte seiner Legirungen und die mit der Verarbeitung verbundenen Schwierigkeiten namentlich der jetzt allgemein für Münzzwecke verwendete Legirung aus 25 Proc. Nickel und 75 Proc. Kupfer Hauptvorteile der Nickelmünzen. Sie geben die beste Garantie gegen Nachahmungen.

2) 1857 wurde auf dem Gange Minnesota ein Stück Kupfer von 450 t gefunden. Es war 13,75 m lang, 6,7 m breit und 2,7 m dick.

ergit, Cu_3AsS_4 , findet sich in Ungarn u. s. w. Fahlerze, Verbindungen von Schwefel- und Schwefelsilber u. dgl. mit Schwefelarsen und Schwefelantimon enthalten 14 bis 16 Proc. Kupfer. Atakamit oder das Salzkupfererz, $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$, mit 56 Proc. Kupfer findet sich besonders in Chile und anderen Gegenden der Westküste von Südamerika, Südastralien und wird in den Kupferwerken von Swansea verhüttet. Namhafte Kupfererze werden auch seit 1869 aus den Abbränden von der Röstung des Schwefelkupfers durch Behandeln derselben auf nassem Wege gewonnen.

Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen erfolgt entweder auf trockenem oder auf nassem Wege.

Gewinnung des Kupfers auf trockenem Wege in Schachtöfen werden die Kupfererze geröstet, wobei ein Theil des Schwefels, Arsens und Antimons verwandelt wird, ein Theil der in den Erzen enthaltenen Metalle in schwefelsaure (Vitriole), arsen- und antimonsaure Verbindungen übergeht, während ein Theil des Erzes sich in gasförmigen entzieht. Bei dem reducirenden Schmelzen (Rohschmelzen, Erzschnitzeln) des Röstgutes unter Zusatz von schlackebildenden Stoffen wird das Kupfererz zu metallischem Kupfer reducirt, während die Vitriole sich wieder in Schwefelverbindungen verwandeln, welche mit dem Kupfer und den unzersetzt gebliebenen Schwefelverbindungen den kupferreicheren Rohstein (Kupferstein) bilden, und aus den vorerwähnten antimon- und arsensauren Metalloxyden sich durch Reduction Antimon- und Arsenmetall (Speise) erzeugt. Eisenoxydul u. dgl. verbinden sich mit den Zinkoxyden zu Schlacke. Durch Wiederholung des Röst- und reducirenden Schmelzens (Concentrationsschmelzen) erhält man zuletzt neben einer geringen Menge Kupferstein (Dünnschmelzstein oder Lech) metallisches Kupfer (Rohkupfer, Schwarzkupfer), mit fremden Metallen verunreinigt, von welchen es durch ein oxydirendes Schmelzen (Rohgarmachen) befreit wird, indem die fremden Metalle als Oxyde theils abgeraucht werden, theils in die Schlacke (Garschlacke) gehen. Das Garkupfer (Garkupferstein, Scheibenkupfer) enthält, weil bei dem Rohgarmachen der Process gewöhnlich zu weit getrieben wird, Kupferoxydul, wodurch seine Festigkeit vermindert wird. Durch ein schnelles reducirendes Schmelzen, durch Erhitzen zwischen Kohle auf einem Herde wird das Kupferoxydul reducirt und es erhält sich geschmeidiges (hammerbares) Kupfer. Durch das Raffiniren des Kupfers in Flammöfen wird das Roh- und Hammergarmachen zu einem Process

Das Rohschmelzen der gerösteten Erze zu Rohstein (Kupferstein) geschieht in Schachtöfen. Da das geröstete Kupfererz stets Eisenoxyd enthält, so würde durch eine einfache Schmelzung leicht Eisen reducirt werden. Um dies zu vermeiden, setzt man schlackebildende Stoffe hinzu (Quarz oder kieselsäurereiche Zuschläge), so dass das in dem Ofen reducirte Eisenoxyd mit der Kieselsäure zu einer leichtflüssigen Schlacke zusammenfließt. Während der Verschlackung scheiden sich Schwefelmetalle ab und sammeln sich im unteren Theile des Ofens als Kupferstein (Rohstein), ein Gemenge von Schwefelkupfer, Arsen- und anderen Schwefelmetallen mit einem durchschnittlichen Kupfergehalt von 10 bis 15 Proc. Die zugleich gebildete Schlacke führt den Namen Rohschlacke (Schwiel-

Kupferschmelzöfen in Nordamerika sind meist rechteckig (Raschetteofen) mit hohen Wänden aufgebaut und werden von einer Rüstung von starken Bahnschienen, in geeigneter Weise gegenseitig verankert werden (Fig. 200 u. 201 S. 236). Die sehr rasche Windzuführung erfolgt bei einem Ueberdruck von 0,7 k/qc mittels Sturtevant'scher Ventile. Die Anzahl der Formen ist 15, von denen je 2 auf den Schmalseiten, je 5 bis 6 auf den Längsseiten in Nischen der Schachtwände liegen, welche gegen das Innere zu mit schwachem, aber sehr festem Mauerwerk abgeschlossen sind. Dadurch wird das Innere leicht zugänglich und besserbar. Die geschmolzenen Massen fließen in den Vorherd, welcher durch einen aus feuerfesten Steinen in zwei Abtheilungen getheilt ist. Der Stein geht unter dem Vorherd durch und wird seitlich aus dem Vorherd abgelassen, während die in der grösseren Abtheilung desselben angesammelte Schlacke durch eine Rinne abfließt. Beide Herdhälften sind mit Kohle bedeckt. Bei grosser Aufmerksamkeit und dem erforderlichen schnellen Schmelzen wird die Schlacke und Stein aus beiden Rinnen ununterbrochen ab. Ein Ofen setzt täglich 100 t

mit 15 bis 16 Proc. Gaskoks durch. Die Schlacke mit etwa 40 Proc. Kieselsäure enthält bis 0,2 Proc. Kupfer. — Neuerdings werden die Raschetteöfen vielfach mit Wassermantel versehen (vgl. J. 1894, 267).

Das Rösten des Kupfersteins erfolgt zu dessen Oxydation unter Beseitigung des Schwefels. Der erfolgte Spurrost wird in einem Schachtofen mit einem Zuschlag

Fig. 200.

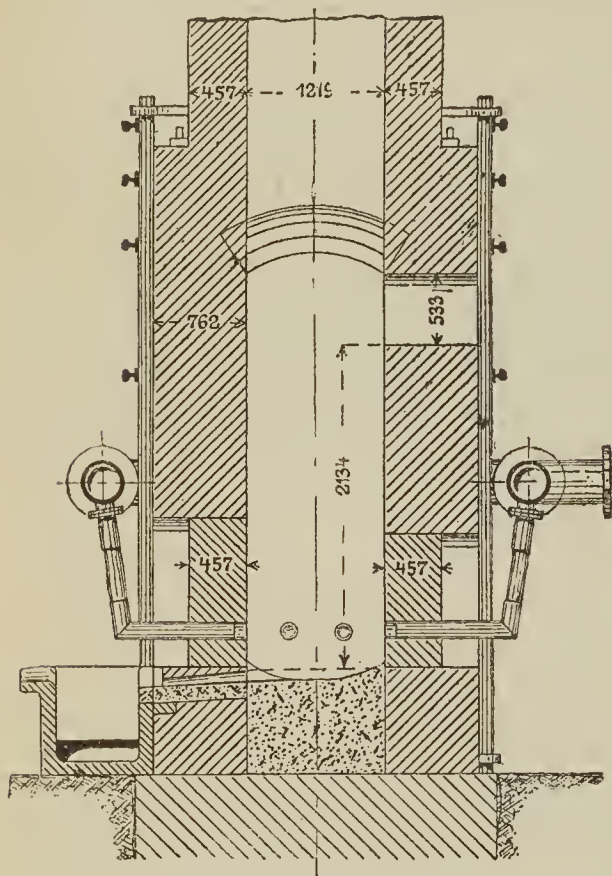
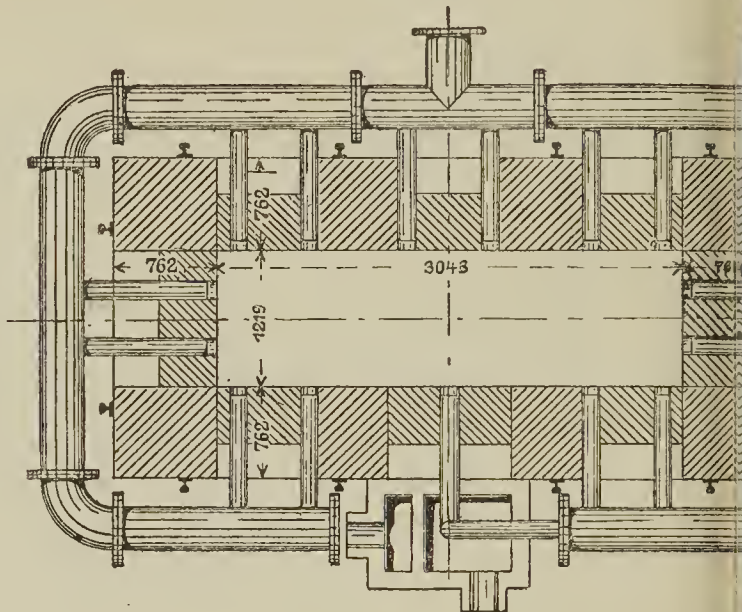


Fig. 201.



Schlacke verschmolzen, welcher Process das Schwarzkupfer oder die Concentrationsarbeit genau darstellt. Der fallende Stein heisst der Spurstein, der Concentrationsstein, der etwa 50 Proc. Kupfer enthält, vollständig abgeröstet und zu Schwarzkupfer verschmolzen wird.

Bei reinen Kupfererzen verschmilzt der vollständig abgerösteten Kupferstein zu Schwarzkupfer (Rohkupfer, Gelbkupfer) oder zur Schwarzkupferarbeit (Schwarzmachen, Rohkupferschmelzen). Dies geschieht in Krummöfen von geringerer Höhe (Krummöfen) als die beim Schmelzen der gerösteten Kupfererze angewendeten. Der Schwefelgehalt des Steines ist durch das Rösten so weit verringert, dass er das nun reducirte Kupfer nicht mehr aufzunehmen vermag. Es scheidet sich neben einer geringen Menge Stein (Dünnstein, Oberlech, Armstein) als Schwarzkupfer aus, welches 93 bis 95 Kupfer enthält.

Das Schwarzkupfer wird nun durch ein kräftiges oxydirendes Schmelzen von seinen Unreinigkeiten (Schwefel und beigemengte fremde Metalle) befreit, wobei sich die Unreinigkeiten früher verschlacken als das Kupfer. Zum Garmachen auf dem Garherd wird das Schwarzkupfer unter Zusatz von Holzkohlen unter Mitwirkung des Gebläses geschmolzen. Schwefel, Arsen und Antimon verflüchtigen sich, die nicht flüchtigen Oxyde scheiden sich von der Oberfläche des Kupfers als Garschlacke ab, welche von Zeit zu Zeit abgezogen wird. Nach dem Garwerden des Kupfers wird so weit abgekühlt, dass das Kupfer, ohne eine Gefahr zu befürchten zu müssen, mit Wasser oberflächlich zur Abkühlung gebracht werden kann. Es bildet sich eine dünne Scheibe (Rosette), welche abgehoben und alsbald in kaltem Wasser abgelöscht wird, um die Oxydation des Kupfers zu verhüten. So fährt man fort Wasser zuzusprengen und Scheiben abzuheben, bis der Herd fast entleert ist: Scheiben abheben, Spleissen, Rosettiren. Das so erhaltene Kupfer ist das Rosettenkupfer oder Scheibenkupfer. Für grössere Verhältnisse verwendet man besser den Flammofen oder Spleissofen.

Sehr beachtenswerth ist die Verhüttung der Mansfelder Kupferschiefer. Der Kupferschiefer hat folgende Zusammensetzung:

1) Die Anfänge des Mansfelder Bergbaues sind bis zum Jahre 1199 zurückzuführen, welchem Jahre bei dem jetzigen Hettstedt der erste Kupferschiefer gewonnen worden ist. Jedenfalls haben die Grafen von Mansfeld bereits im Jahre 1215 Bergbau getrieben, und derselbe im 15. Jahrhundert in grosser Blüthe (J. 1889, 287; 1893, 309; 1894, 267; 1898, 194).

SiO ₂	= 29,0	bis 38,0	Proc.
Al ₂ O ₃	= 11,0	" 16,0	"
CaO	= 11,0	" 14,0	"
MgO	= 2,25	" 3,5	"
CO ₂	= 7,0	" 13,5	"
Fe	= 0,85	" 3,31	"
Cu	= 2,01	" 2,93	"
Ag	= 0,010	" 0,021	"
S	= 2,15	" 4,97	"

Bitumen und Glühverlust = 10,0 " 17,0 "

Zn, Pb, Mn, Ni, Co wurden quantitativ nicht bestimmt.

gewonnenen Minern werden in langen schmalen Haufen gebrannt, wobei das die Verbrennung nach dem Anzünden unterhält. Hierbei wird ausser dem der grösste Theil der Kohlensäure und ein Theil Schwefel entfernt. Analysen gebrannten Schiefer ergaben:

SiO ₂	= 49,0	bis 53,00	Proc.
Al ₂ O ₃	= 15,30	" 18,00	"
CaO	= 10,00	" 18,00	"
Fe ₂ O ₃	= etwa	8,00	"
MgO	= 3,30	bis 4,65	"

Schwefelmetalle nicht bestimmt.

gebrannten Schiefer werden ohne Zuschlag in Schachtöfen geschmolzen und einestheils Rohschlacke und andererseits Kupferstein, ein Gemenge geschwefelter erzeugt. Eine Analyse der Rohschlacke ergab:

SiO ₂	= 47,630	PbO	= 0,232
Al ₂ O ₃	= 14,825	FeO	= 4,725
CaO	= 18,380	ZnO	= 1,165
MgO	= 6,732	MnO	= 0,697
Cu ₂ O	= 0,289	NiO {	= 0,063
		CoO }	

ieselbe wird, theils direct auf die Halde gestürzt, theils langsam abgekühlt („pert“), als dem Basalt an Härte nahestehendes Pflaster- und Wegebau-ial verwandt. — Die Metalle finden sich zum weitaus grössten Theile im rstein im geschwefelten Zustande. Die Analyse eines solchen ergab:

Cu	= 41,360	Proc.	Zn	= 3,711	Proc.
Ag	= 0,226	"	Ni	= 0,300	"
Pb	= 0,537	"	Co	= 0,292	"
Fe	= 24,325	"	As	= 0,080	"
Mn	= 0,850	"	S	= 25,815	"

an erzielt ungefähr 7,5 Proc. der verschmolzenen Minern an Kupferstein nach für 1 t Schiefer durchschnittlich 30,2 k Kupfer und 0,176 k Silber 86 Proc. des Kupfers). Der Kupferstein wird nun in Kilns (Schachtöfen von m Höhe) durch Rösten entschwefelt und die Röstgase, welche etwa 4 bis 5 Proc. halten, auf Schwefelsäure in bekannter Weise verarbeitet. Der erhaltende enthält noch immer Kupfer und Silber an Schwefel gebunden und wird nun Verschlackung bez. Verflüchtigung der Nebenbestandtheile unter Zuschlag von und niedergeschmolzen („gespurt“). Hierbei scheidet sich ein Kupfer von e. Cu und etwa 0,9 Ag als Bodenkupfer ab, während die Hauptmasse des s und Silbers als Schwefelverbindungen nebst kleinen Mengen der verunreinigenden in den Spurstein übergeht. Die zu entfernenden, durch die vorherige oxydirten Metalle gehen als Silicate in die Spurschlacke, welche etwa 3 bis Cu und 0,005 Proc. Ag enthält und in die Rohschmelzarbeit zurückgeht. Der 3 bis 76 Proc. Cu und 0,44 Proc. Ag enthaltende Spurstein wird nach dem

Ziervogel'schen Verfahren entsilbert, indem er auf Kugelmühlen feinst ge einem oxydirenden Röstprocess ausgesetzt wird, wobei sich zunächst Kupfer- und vitriol bilden, welche dann wieder sich zersetzen, während nun Silbervitriol e Das Silbervitriol wird mit Wasser ausgelaugt und durch Kupfer zersetzt, standene Silber gepresst, gegläht und in Barren gegossen als „Brand Silber“ bis 999,5 Tausendstel in den Handel gebracht. Die Rückstände von der Entsi werden (mit etwa 0,017 Proc. Silber) direct auf Raffinad verarbeitet. Zu dem werden sie getrocknet, mit 8 bis 9 Proc. Steinkohle gemengt und in Flammöfen geschmolzen. Hierbei wird das Kupferoxyd reducirt und der Haupttheil der n handenen fremden Metalloxyde durch die Asche der Steinkohlen und die Kie des Quarzsandes verschlackt. Die hierbei entstehende Schlacke wird als Raffin auf ein geringeres Kupfer verarbeitet. Zugleich wird ein grosser Theil der im S gut noch vorhandenen SO_2 entfernt. Um dieselbe jedoch völlig zu entfernen, Kupfer gepolt, indem in die geschmolzene Masse eine Stange Holz so gebrac dass dieselbe auf der hinteren Hälfte des Herdes fest aufliegt. Durch die entst Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgase wird einestheils die SO_2 entfernt, ande kleine Mengen von Cu_2O reducirt. Schliesslich wird nach Erhöhung der Tem ausgeschöpft. Das erhaltene Kupfer, als Mansfelder Raffinad A bezeichnet, enthält:

					Das aus der Raffinirkrätze erhaltene Kupfer (MRB)
Cu =	99,587	99,751	99,764	99,213	99,310
Ag =	0,025	0,025	0,027	0,015	0,011
Ni =	0,240	0,107	0,109	0,427	0,396
Pb =	0,049	0,034	0,029	0,163	0,145
Fe =	0,016	0,013	0,014	?	?
S	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur

Ein Theil des Kupfers wird elektrolytisch raffinirt.

Die Gesamteinnahme betrug 1897 zusammen 48 906 089 Mk., der Gesamtbetri derte 46 199 333 Mk. Gefördert wurden 632 168 t Erze. Zur Abröstung des Kupferr und Gewinnung der schwefligen Säure waren 128 Kilns mit 9 Bleikammersystem rund 38 000 cbm Fassungsraum im Betriebe.

Aus den Minern wurden in der Hauptsache hergestellt: 18 248 t Kupfer, Silber und 17 150 t Schwefelsäure von 50 bis 60° B. Der durchschnittliche Erlö

	1897	1896
für Raffinadkupfer	103,61 Mk.	(100,53 Mk.) für 100 k
„ elektrolytisches Kupfer	102,60 „	(98,59 „) „ 100 k
„ Silber	80,85 „	(90,41 „) „ k
„ Schwefelsäure	21,00 „	(21,50 „) „ t

Auf der Hütte in Oker werden die Kupfererze des Rammelsbergs gerö Schwefligsäure wird in Bleikammern geleitet. Man schmilzt des hohen Zinkgehaltes w sehr basischen Schlacken; es enthalten nämlich die Schlacken

	aus melirtem Erz	aus Kupfererz
SiO_2	24 Proc.	22 Proc.
$(\text{Fe} + \text{Mn}) \text{O}$	41 „	55 „
ZnO	12 „	8 „
Al_2O_3	6 „	6 „
$(\text{Ba} + \text{Ca}) \text{O}$	8 „	4 „

ferner etwa 1 Proc. Cu, 0,5 Proc. Pb und 0,001 Proc. Ag.

Den gerösteten Erzen wird etwa 15 Proc. Kupferkniest (mit Metallsulfiden dur Thonschiefer) und 60 bis 70 Proc. Schlacken des eigenen Betriebes, welche zum Thei Concentration der Kupfersteine, zum Theil beim Kupfererzschmelzen gefallen sind und nahmsweise Schweissofenschlacken zugesetzt; der hohe Zinkgehalt erfordert auch v etwa 15 bis 17 Proc. der Beschickung. In dieser Weise werden zu Oker jährlich etwa Erz, einschliesslich Kniest, verschmolzen. — Die als Sumpfföfen zugestellten runden

den in Höhe ihrer 5 Formen 1,25 m, in der Gicht des conischen Ofenschachtes 1,75 m
ser, bei 6 m Höhe und bei 35 bis 40 mm Quecksilberhöhe-Windpressung; sie arbeiten
er Gicht. Das Zink geht grösstentheils in die Schlacke, zum Theil aber auch in den
Stein, zum Theil als Ofengalmei in den Ofenschacht; dieser wird hierdurch allmäh-
rengt, dass man zur Reinigung den Ofen nach 6 bis 8 Monaten bei Kupfererzen, nach
n bei melirten Erzen niederblasen muss. Die selten auftretenden Eisenausscheidungen
asauen) werden in ihrer Bildung hintangehalten durch vorübergehendes Verschmelzen
hen Steines, der die Ofensohle wieder frei macht. Eine Kühlung des Ofengestelles
asser findet nur an den Formen statt. Aufgeführt sind die Oefen aus gewöhnlichen
nen; den Ofenschacht umschliesst ein auf Säulen ruhender, mit einer einfachen Stein-
fast unbegrenzter Dauer ausgemauerter Blechmantel. Die Kupfererze liefern einen
n von 30 bis 35 Proc. Kupfer, die davon getrennt gehaltenen melirten Erze Werkblei
Bleistein mit 22 bis 25 Proc. Kupfer; letzterer wird nach vorausgegangenem Rösten
im Hochofen concentrirt und dann dem Kupferrohsteine beigegeben. Ausser der Erz-
findet die erste Concentration des kupferarmen Bleisteines, die Verarbeitung der vom
herrührenden Schlicker, die Verschmelzung der silberreichen Rückstände mit dem Zink-
sowie die Reduction der Glätte in diesen Hochöfen insoweit statt, als nicht die ge-
engen dieser Substanzen veranlassen, zwei dazu vorhandene kleinere Oefen derselben
ion von ebenfalls 6 m Höhe, aber nur 1 bez. 1,25 m Durchmesser und 4 Formen
en. Die Flammofenarbeiten werden in zwei getrennten Gebäuden ausgeführt; das
elben dient zur Concentration der Rohsteine (Spuren), das andere zur Schwarz-
vinnung aus dem Spursteine und zum Raffiniren des Schwarzkupfers zu

der Spürhütte schmilzt man in zwei je 8 t fassenden Waleser Oefen unter Zuschlag
7 Proc. Kniest den in der Schwefelsäurefabrik gerösteten Rohstein ein und lässt,
or Schlacke zu ziehen, die Schmelze in eine Reihe gusseiserner Töpfe ablaufen, welche
elauf versehen und treppenförmig zu einander gestellt sind. Hierbei trennt sich die
vom Steine in der Weise, dass die dem Abstiche zunächst stehenden Töpfe Stein, die
und tiefer stehenden Schlacke bekommen. Dieser Spurstein, der zwischen Blau-
smetall steht und 60 Proc. Kupfer enthält, wird auf Holzbetten so weit geröstet, dass
ste Schmelzung ohne erneute Steinbildung Schwarzkupfer liefert; diese Schmelzung
den jenen Spüröfen ähnlichen Oefen ohne weiteren Flussmittelzuschlag statt, da die
ig erneute Sandausfütterung der Ofenwandungen die zur Schlackenbildung nöthige
re liefert.

Schwarzkupfer wird in Oefen von etwa 7 t Fassungsraum zu Anodenkupfer
Proc. Cu und 0,12 Proc. Ag raffinirt und beim nachfolgenden elektrolytischen Processe
verunreinigenden Antimon, Arsen und Wismuth befreit. Durch die Elektrolyse
erhält man neben den Edelmetallen ein reines Handelskupfer (Kathodenkupfer):

	Anodenkupfer	Kathodenkupfer	
Cu	98,589	99,9937	99,9946
Ag + Au . .	0,111	0,0050	0,0040
Pb	0,039	—	—
Bi	0,096	—	—
As	0,454	—	—
Sb	0,350	0,0008	0,0011
Fe	0,030	Sp.	Sp.
Ni	0,041	—	—
O	—	0,0024	0,0028
Unlöslich . .	0,003	—	—

bei der Erzverschmelzung sowie der Verarbeitung gewisser blei- und kupferhaltiger
producte erhaltene speisige und antimonhaltige Kupferlegirung wird durch oxydirendes
in einem Gebläseflammofen in unreines Rohkupfer übergeführt, welches man durch
in ein Wasserbecken zu Granalien zertheilt, aus denen man mit Schwefelsäure Kupfer-
darstellt. Das Granalienkupfer besteht aus Cu 92,636 Proc., Ag + Au 0,405 Proc.,
Proc., Bi 0,464 Proc., As 2,152 Proc., Sb 2,950 Proc., Fe 0,157 Proc. und Ni 0,245 Proc.
er Vitriolisirung gebraucht man einen Luftdurchzug gestattende Gefässe und überbraust
die Granalien mit einem Gemisch von heisser verdünnter Schwefelsäure und von der
Vitriolausscheidung hinterbleibenden Mutterlauge. Der hierbei entstehende Rohvitriol
die Edelmetalle sowie Blei und Wismuth und auch das meiste Arsen und Antimon in
löslichen Verbindungen, welche sich deshalb bei der folgenden Auflösung und Vitriol-
in Bleipfannen als sogenannter „Silberschlamm“ ablagern; diesen befreit man nach

Ablassen der überstehenden Vitriollauge in die Krystallisirgefässe durch Filterpresse anhaftenden Flüssigkeit (J. 1895).

Das Schmelzen der Kupfererze in Flammöfen war besonders in England verbreitet; neuerdings verwendet man auch Schachtöfen (J. 1894, 265).

Die hauptsächlichsten Processe des englischen Kupfergewinnungsverfahrens bestehen im: 1) Rösten des kiesigen Kupfererzes (*calcination*); 2) Verschmelzen der Erze zu Rohstein (*melting for coarse metal*); 3) Rösten des Rohsteines (*calcination of coarse metal*); 4) Darstellen des weissen Concentrationssteines (*white metal*) durch Verschmelzen des Rohsteines mit reichen Erzen; 5) Darstellen eines blauen Concentrationssteines (*blue metal*) durch Verschmelzen des gerösteten Rohsteines mit gerösteten Erzen von mittlerem Kupfergehalt; 6) Darstellen eines rothen und weissen Steines durch Verschmelzen der bei den vorhergehenden Operationen gewonnenen Schlacken; 7) Röstschmelzen des blauen Steines Nr. 5 und des weissen Extrasteines; 8) Röstschmelzen des weissen Extrasteines und Darstellen des Concentrationssteines; 9) Röstschmelzen des gewöhnlichen weissen Steines und der kupferhaltigen Böden zum Zweck der Darstellung von Schwarzkupfer (*blistered copper*, Blasenkupfer); 10) Raffiniren des Schwarzkupfers.

Das Kupfersteinschmelzen im Flammofen bezweckt das Kupfer von der Gangart und Theil der in dem gerösteten Erze enthaltenen fremden Metalloxyde durch ein reducirendes auflösendes Schmelzen abzuscheiden. Es verwandeln sich zunächst Eisenoxyd und Eisen in Schwefligsäure und Eisenoxydul, welches letztere mit der vorhandenen Kieselsäure Schlacke zusammentritt. Bei gesteigerter Temperatur wird das Kupferoxyd von dem Eisen und Schwefelkupfer unter Bildung von Eisenoxyd und metallischem Kupfer zerlegt; letztere sich zum Theil in dem entstandenen Kupferstein auflöst, zum Theil auch in Eisenoxyd zu Kupferoxydul reducirt wird, das bei der höchsten Temperatur des Ofens geschmolzt. Indem nun durch lebhaftes Rühren der geschmolzenen Masse Stein und Kupfer in innige Berührung kommen, setzt sich das in dem Steine enthaltene Schwefeleisen mit Kupferoxydul der Schlacken in Schwefelkupfer und kieselsaures Eisenoxydul um, so dass Kupfer fast jeder Weg zur Verschlackung abgeschnitten ist. Das Rösten des Rohsteines findet meist in denselben Flammöfen, welche zu dem Rösten des Erzes Anwendung finden.

Zur Darstellung des weissen Concentrationssteines wird der geröstete Rohstein mit Kupfererzen geschmolzen, welche fast kein Schwefeleisen, sondern nur Schwefelkupferoxyd und Quarz in solchen Verhältnissen enthalten, dass der Schwefelkies durch den Sauerstoff der Oxyde oxydirt wird, wobei alles Kupfer mit dem überschüssigen Kupfer zu Stein zusammentritt, das zu Oxydul oxydirte Eisen aber mit dem Quarz Schlacke bildet. Der sich ergebende weisse Concentrationsstein wird auf Roh- oder Schwarzkupfer verschmolzen. Durch das Röstschmelzen wird der Schwefel als Schwefligsäure beseitigt und zugleich Arsen, Kobalt, Zinn, Eisen u. s. w. entfernt. Während des Einschmelzens zerlegen sich Kupferoxyd und Schwefelkupfer gegenseitig zu Schwefligsäure und metallischem Kupfer ($2\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 6\text{Cu}$). Das geschmolzene Rohkupfer wird in Formen abgestochen.

In Russland bewähren sich die mit Masutfeuerung versehenen Oefen zum Schmelzen und Raffiniren des Kupfers (J. 1893, 302; 1894, 213).

In den Vereinigten Staaten wird das gediegene Kupfer vom Obernsee so verarbeitet, dass im Flammofen reines Kupfer und reiche Schlacke erhalten werden. Die beim Einschmelzen des Rohkupfers mit kupferhaltigen Schlacken und Kalkstein gebildete, meist 5 bis 6 Proc. Kupfer enthaltende Schlacke wird 4- bis 6mal ausgezogen und im Flamm- oder Schmelzofen weiter entkuppert. Das Kupfer enthält jetzt etwa 0,72 Proc. Sauerstoff. Nun wird unter Zutritt durch Gewölbe, Aschenfall und Feuerbrücke und unter Umrühren das Kupfer erhitzt (Verblasen), die entstehenden 12 bis 40 Proc. Kupfer enthaltenden Schlacken von Zeit abgezogen, um sie nebst den Raffinirschlacken zur nächsten Beschickung zu geben. Das Kupfer ist nun übergar, d. h. etwa 1 Proc. Sauerstoff enthält. Nun wird durch Entfernen des Sauerstoffes mittels Polen raffinirt, indem man die Oberfläche des Metalls völlig von Schlacke reinigt, mit Kluflholz und Holzkohle bedeckt und den Polstab einsenkt. Alle 10 bis 15 Minuten werden Proben genommen, bis sich keine schwarzen Flecken mehr auf der Bruchfläche zeigen; diese vielmehr sehnig und seidenglänzend ist. (Vgl. J. 1895, 213; 1896, 201.)

Manhès¹⁾ hat den von Holvay (1879) gemachten Vorschlag, die Kupfererze in der Bessemerbirne zu verarbeiten weiter verfolgt. Der verwendete Ofen besteht im Wesentlichen aus einem wagerechten, mit feuerfesten, sauren

1) J. 1879, 176; 1881, 72; 1882, 132 u. 134; 1883, 160; 1885, 107; 1886, 107; 1887, 107; 1888, 107; 1889, 107; 1890, 107; 1891, 107; 1892, 107; 1893, 107; 1894, 107; 1895, 107; 1896, 107; 1897, 107; 1898, 107; 1899, 107.

in Steinen ausgesetzten Blechcylinder *A* (Fig. 202 und 203), welcher auf Rollen um eine Axe gedreht werden kann. Die äusseren Oeffnungen *c* des Windkastens *d* sind den Windformen *e* gegenüber und können durch Pfropfen verschlossen werden. tritt die aus einem beliebigen Feuerraume kommende Flamme ein, während die Abgasproducte bei *G* entweichen. Ist der Apparat dadurch genügend erhitzt, so führt man denselben vor jenen Ofen, welcher das geschmolzene Erz enthält, dreht denselben, dessen Bogenstücke *K* auf Rollen *r* liegen, mittels Kurbel *N*, deren Triebarm am Cylinder befestigten Zahnkranz *n* eingreift, bis der Cylinder *A* die Stellung erreicht, die er einnimmt, und lässt das geschmolzene Metall zu der Mündung *H* einlaufen. Man kann dasselbe auch mittels einer Kelle einschöpfen, oder die Schmelzung überhaupt durch die selbst mittels der seitlich einschlagenden Flamme vornehmen. Nachdem der Apparat die gehörige Füllung empfangen hat, wird derselbe durch Drehung der auf dem Cylinder laufenden Räder *R* mittels Kurbeln *T* an eine geeignete Stelle gefahren, der Cylinder mit gepresster Luft oder Gas gefüllt und der Cylinder *A* in eine geeignete Stellung gebracht (vgl. Fig. 205 u. 206). Je nach Art der beabsichtigten Wirkung verändert man die Windleitung *w* mit dem Behälter *U*, damit die darin enthaltenen pulver-

Fig. 202.

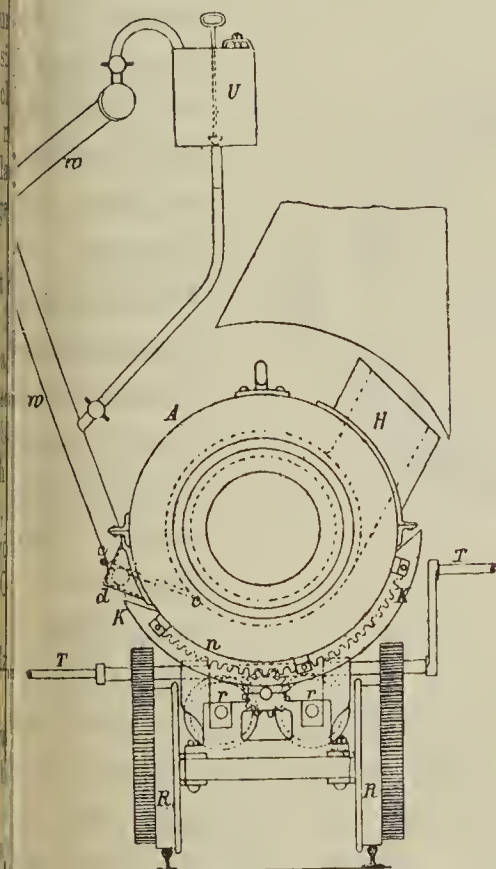


Fig. 203.

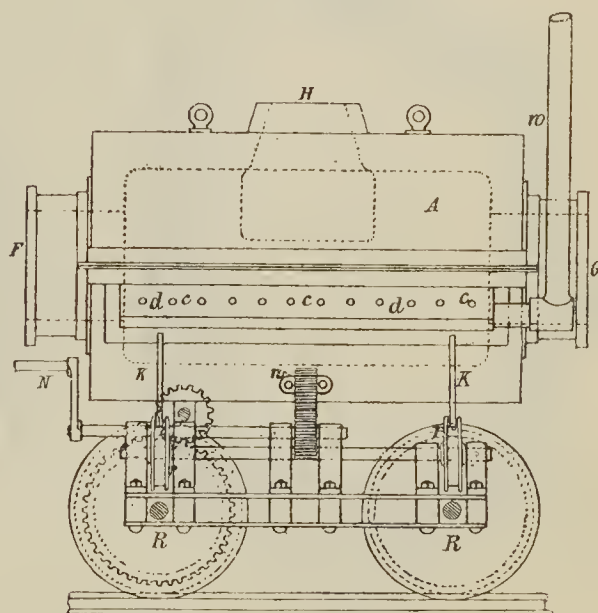
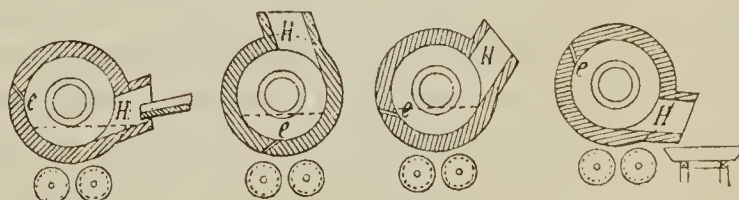


Fig. 204. Fig. 205. Fig. 206. Fig. 207.



Stoffe (Quarz u. dgl.) in die flüssige Masse eingeblasen werden können. Entsprechende Neigung des Schmelzofens kann man dann die Schlacke, schliesslich das Metall ausgiessen (vgl. Fig. 207). Zur Verarbeitung von Kupfersteinen derselben z. B. aus einem gewöhnlichen festen Schmelzofen in den erhitzten Cylinder *A* fliessen, fährt denselben an die geeignete Stelle und dreht den Cylinder so, dass der Windstrom durch eine gehörig starke Schicht der flüssigen Masse dringt. Sauerstoff der eingeblasenen Luft verbindet sich mit dem Schwefel, um Schwefelgas zu bilden, welches mit den anderen Stoffen, um Oxyde zu bilden, welche mit den Gasen nach Abgasungskammern geführt werden, wo sie sich niederschlagen. Die Schwefelgase können zu den Bleikammern geleitet und in Schwefelsäure verwandelt werden. Leicht oxydirbare Stoffe entweichen, bleibt schliesslich im Cylinder noch

Unterschwefelkupfer, was sehr deutlich an der Farbe der Flamme zu erkennen ist. Jetzt dreht man den Cylinder so, dass die Windformen mehr und mehr über die Oberfläche der Metalle kommen. Von diesem Augenblicke an findet sich das Kupfer der Schwefel beständig verbrannt wird, im Ueberschusse vor und scheidet sich in Verbindung aus. Das Kupfer sinkt unter das verbleibende Unterschwefelkupfer, man lässt nun die Windformen allmählich so ansteigen, dass der Wind nur noch letzteres bläst; auf diese Weise wird nach und nach alles Unterschwefelkupfer oxydirt, so dreht man den Cylinder in die Stellung Fig. 204 und giesst die Schlacke aus. Es bleibt jetzt nur noch Rohkupfer im Cylinder, welcher geleert wird, oder auch zum Raffiniren des Kupfers in der üblichen Weise benutzt werden kann.

Auf der Kupferhütte zu Bogoslawsk im Ural werden die gerösteten Erze mit Weissstein mit durchschnittlich 20 Proc. Kupfer verschmolzen, welchen man im Flammenapparat A (Fig. 208 u. 209) zuerst auf Weissstein mit etwa 64 Proc. Kupfer und dann in einer besonderen Operation auf Schwarzkupfer mit etwa 96 Proc. Kupfer

Fig. 208.

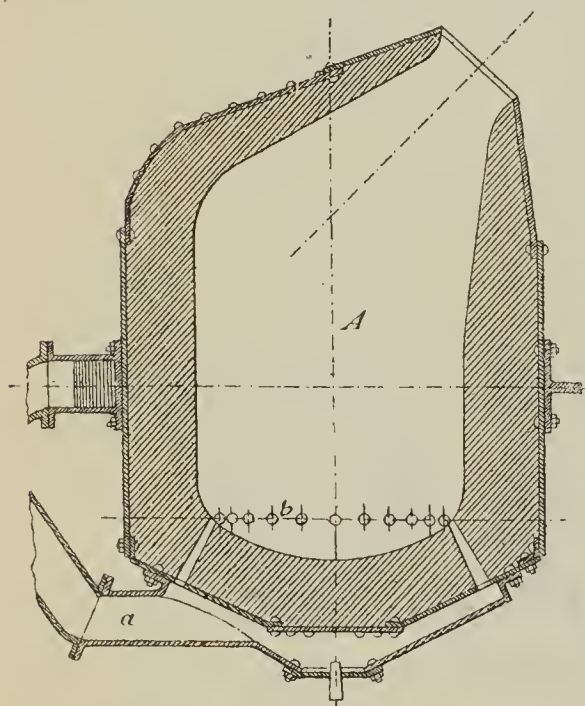
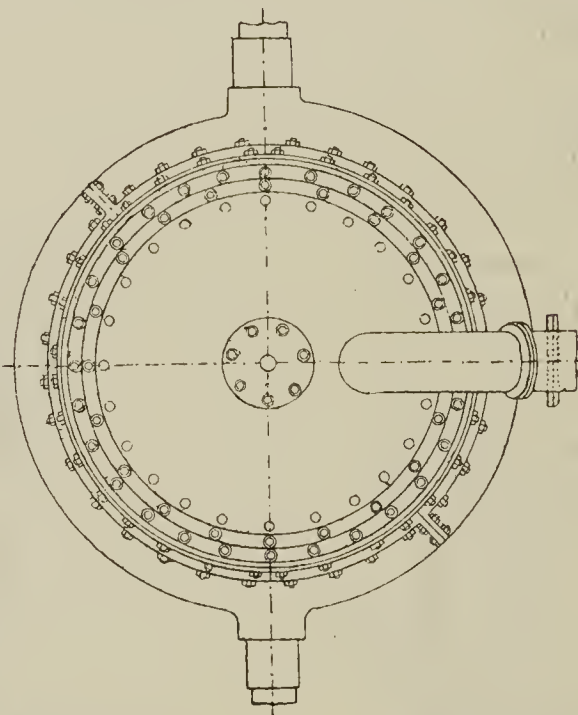


Fig. 209.



Mengen derart, dass, sobald sich Weissstein oder Schwarzkupfer gebildet hat, die Trennung von Stein oder Kupfer von der Schlacke ein wenig über den Düsenrand findet. Bei der ersten Operation werden die Rohsteine in Mengen von 100 Pfund getragen und in 3 Stunden mit Holz eingeschmolzen. Man stellt alsdann den Apparat wagrecht, lässt den Stein durch eine mit einem Gemenge von Kohle und Quarz gefütterte bewegliche Rinne in den Hals der Birne fließen und beginnt nach der Aufrichtung zu blasen, wo sich dann Schwefel und Eisen oxydiren und aus dem Halse eine gelbe, am Rande etwas violette Flamme aufsteigt, welche hellere Fünkchen zeigt. Mit der Abnahme des sich oxydierenden Eisens wird sie kleiner und grün. Erscheint sie vollständig grün (nach 25 bis 30 Minuten), so lässt man den Stein mit durchschnittlich 64 Proc. Kupfer in Formen fließen und trennt die Schlacke davon während des Erkaltes mittels Hammerschlägen. — Bei der zweiten Operation wird der Stein im Flammofen wieder flüssig gemacht. Die Temperatur steigt, der Schwefel trägt nur wenig zur Wärmeerzeugung bei, zeitweilig droht der Stein zu starren, wo dann Kohle in die Birne geworfen werden muss. Man hält die Operation nach 1 bis 1,5 Stunden beendigt, wenn beim Einhalten einer Schaufel in die Schlacke sich daran setzenden Auswürfe keinen Weissstein mehr enthalten; die anfangs

schmilzt,
raffinirt wird
kann so die
Schlacken
ersten Gas
den gegen
erfolgender
Schlacken
verliert
Kupfer, und
Mehrkosten
Steinschmelze
Flammofen
ring. Auch
(J. 1892)
aus a man
gespeisten
eine Neigung
45° und v

wird gegen das Ende rothgelb. Man giesst alsdann die Schlacke mit 5 bis 6 Th. Kupfer ab, dann lässt man das Schwarzkupfer ausfliessen, welches der Raffination im Flammofen unterworfen wird.

Nach Parsons (J. 1897) sind die Bessemerbirnen für Kupferstein mit einer Menge von 80 Th. Quarz und 20 Th. Thon ausgestampft. Der Kupferstein wird in einem Wassermantel-Cupolofen niedergeschmolzen, in die vorgewärmte Birne geschüttet. 2 t eines 56proc. Steins werden in 80 Minuten auf 99proc. Kupfer verwandelt. Wird die Flamme nach 30 bis 40 Minuten hellblau, so wird die Schlacke abgelaugt, nach weiteren 40 bis 50 Minuten wird das Metall ausgegossen. Im Bessemeren von Kupferstein werden die Verunreinigungen viel rascher ausgegossen als im Flammofen. Besonders ein Ueberblasen wirkt wesentlich reinigend (J. 186).

Die Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege¹⁾. Die Cementation ist die Gewinnung des Kupfers aus Kupfervitriollösung durch metallisches Eisen; diese Lösungen kommen als Grubenwässer oder Cementwässer vor. Man hebt die Wässer in einen grossen Behälter, um sie durch Absetzen von Eisenoxyd zu klären und leitet sie darauf in die Cementgruben, in welche das zur Zersetzung des Vitriols bestimmte alte Eisen gebracht wird. Von Zeit zu Zeit werden die Eisenstücke in den Sümpfen aufgerührt, die trübe Flüssigkeit wird mit allem Schlamm in die Gruben geleitet, in welchen sich der Schlamm absetzt. Dasselbe Verfahren wird auch bei der Verarbeitung armer ockriger und kiesiger Kupfererze, bei verwitterten und der kupferhaltigen Kiesabbrände angewendet. Um das Kupfer in Lösung zu bringen, verwendet man bei kupferhaltigen Schwefelkiesen das Verwittern oder auch die Behandlung mit Wasser (sowohl das oxydirende als auch das chlorirende J. 1894, 259; 1897, 271). Das Wasser der Röstung wird zum Zweck des schnelleren Aufschliessens der Kupfererze auch noch das Sulfatisiren²⁾ der auszulaugenden Erze oder Producte mit Eisen vorgenommen. Das Ausfällen des Kupfers aus der Lösung geschieht meist durch Eisen oder (in Norwegen nach Sinding's Verfahren) durch Schwefelwasserstoff; das gefällte Schwefelkupfer wird entweder auf Kupfervitriol oder auf metallisches Kupfer verarbeitet.

Kupfer und Silber enthaltende Kiesabbrände werden (in Duisburg, Königshütte) mit 5 Proc. Salz in Muffeln geröstet, dann mit Wasser ausgelaugt und auf Eisen abgelaugt (S. 163). Aus der Lösung wird das Silber mit Jodkalium gefällt, dann das Kupfer durch Abfalleisen. Zur Fällung von Wismuth, Blei und Silber aus den Lösungen wird auch Natriumchromat vorgeschlagen (J. 1894, 266). Kestner (J. 1893) schlägt vor die 400 bis 450° heissen Abbrände Chlorwasserstoff und Luft und laugt das Kupfer aus.

Im Dötsch-Process werden auf den Riotinto-Werken die Kiese mit Eisenchlorid behandelt: $\text{CuS} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2 + \text{S}$ und $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = 2\text{FeCl}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{S}$. Die praktische Brauchbarkeit dieser Reactionen beruht darin, dass das Eisenchlorid in Lösung leicht die Kupfersulfüre angreift, während der Eisenkies fast ganz unverändert bleibt. Für die Eisenchloridlösung verwendet man eine Lösung von Eisenoxydsulfat und Kochsalz, welche mit Natriumsulfat und Eisenchlorid umsetzt. Die Eisenchloridlösung wird gleichmässig auf der Kopffläche der Haufen vertheilt. Die Lösung durchsickert den Haufen und läuft in einen Behälter, wo sie sich klärt, worauf sie in die Fällbehälter geleitet wird. Vor dem Aufsetzen der Haufen wird dem Kiese 0,5 Proc. Kochsalz und eine gleiche Menge Eisenoxydsulfat zugesetzt. Die Höhe der Haufen wechselt von 4 zu 5 m. Bei methodischer Auslaugung entzieht man in 4 Monaten dem 2,68 Proc. Kupfer enthaltenden Kiese durchschnittlich die Hälfte, also in 2 Jahren 2,2 Proc. entzogen, während man in derselben Zeit nach dem alten Verfahren des Röstens in freien Haufen und der Auslaugung mit reinem Wasser nur 1,1 Proc. er-

Vgl. J. 1884, 182; 1885, 114; 1886, 167; 1887, 381; 1890, 373; 1898, 185.

halten hat. Das Kupferchlorür wird mit Eisen gefällt, die Lauge wird nach dem Durchleiten des Chlors aufs Neue benutzt. Das Chlor wird durch Glühen eines Gemenges von Seesalz und Natriumsulfat unter Luftzutritt hergestellt: $2\text{FeSO}_4 + 4\text{NaCl} + 3\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cl}_2$

Das durch Schmelzen des Cementkupfers, oft unter Zusatz von Kalk, erhaltene Raffinad wird dann in der S. 238 angegebenen Weise raffinirt. Dabei ist zu bemerken, dass die Reduction des Kupferoxyduls, sowie auch besonders bei von Wismuth und Blei freiem Kupfer mit Erfolg Phosphor angewendet hat, zweckmässig mit dünnem Kupferbleche umwickelte Stäbe von Phosphor. Nach Stahl (J. 1887, 383) gibt man den Phosphor am besten zu dem geschmolzenen Kupfer in die Form. Im Allgemeinen fallen die beim Raffiniren zur theilweisen Entfernung des Sauerstoffes mit Phosphor, Phosphormangan u. s. w. behandelten Kupferstücke weicher und fester aus als die zähegepolten. Nach Beendigung des Dichtpolens besitzt das Kupfer einen Sauerstoffgehalt von etwa 0,2 Proc., welcher ein Walzen und Schmieden desselben in der Regel gestattet, nicht aber bei gewöhnlicher Temperatur gestattet. Sucht man nun zur Beseitigung des Kaltbruches den Sauerstoffgehalt durch fortgesetztes Zähepolen auf etwa 0,07 bis 0,05 Proc. zu vermindern, so löst das Kupfer Polgase oft in solcher Menge, dass dasselbe noch weniger als für die Anforderungen wegen seiner Porosität genügt als zur Zeit seines höheren Sauerstoffgehaltes. Diese Gasaufnahme bedingt das sog. Steigen oder Laufen des Kupfers. C. Th. B. (J. 1876, 189) hat als Ursache dieser Erscheinung die Aufnahme von Schwefligsäuregas bezeichnet, welches flüssiges Raffinadkupfer bezeichnet, welche bei der Abkühlung des Kupfers wieder frei wird. Diese durch Einwirkung von Schwefelkupfer auf Kupferoxydul entsteht: $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} = 3\text{Cu} + \text{SO}_2$ Während nach Ledebur (J. 1885, 105) mit der Abnahme von Kupfersulfür und Kupferoxydul im Metallbade auch die Umsetzung dieser Stoffe entsprechend verlangsamt wird, hat Stahl (J. 1885, 105) nachgewiesen, dass Kupfer trotz seines Sauerstoffgehaltes noch Schwefelsäure neben Schwefligsäure enthalten kann. Drei Mansfelder Kupfer hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Kupfer	98,9048	99,5200	99,6125
Silber	0,0287	0,0280	0,0292
Blei	0,0208	0,0232	0,0200
Arsen	0,0223	0,0228	0,0172
Antimon	0,0059	0,0031	0,0023
Nickel	0,2200	0,2142	0,2112
Eisen	0,0029	0,0039	0,0039
Sauerstoff . . .	0,7464	0,1546	0,0752
Schwefel	0,0036	0,0021	0,0024

I. übergares Kupfer, nach 9stündigem Einschmelzen und 4stündigem Oxydiren; II. zähe gepoltes Raffinad, nach 1 1/2 stündigem Dichtpolen; III. zähe gepoltes Raffinad, nach 1stündigem Zähepolen.

Dass nicht immer Schwefligsäure das Steigen des Kupfers veranlasst, sondern auch durch Polgase (Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd, Wasserstoff) hervorgerufen wird, beweist der Umstand, dass gerade die reinsten Kupfer auch bei Anwendung des besten Polgases um so mehr steigen, je länger die Zäheperiode dauerte. — Stahl hat nachgewiesen, dass in hochgepolten und gestiegenen Kupfern keine Spur Schwefel vorhanden war. Ist das Kupfer durch Schwefligsäure veranlasst, so ist nach demselben im Kupfer Schwefel noch nachweisbar. Es ist sehr schwierig, während des Ausschöpfens des Kupfers den Luftzutritt so zu reguliren, dass alle brennbaren Gase verbrennen und das Kupfer unverändert bleibt. Bei zu knapper Zuführung befindet sich eine reducirende Atmosphäre im Ofen, das Kupfer absorbirt Kohlenoxyd, seine Gahre steigt während des Giessens, es wird porös und muss durch Oxydation mit einem unten zu erwähnenden Mittel wieder dicht gemacht werden. Bei zu reichlicher Luftzufuhr geht das Kupfer in der Gahre zurück, nimmt zu viel Sauerstoff auf und muss wieder zähegepolt werden. Verbrennungsgase werden dabei nicht absorbirt, indem deren Verbrennungsgase (Kohlensäure und Wasserdampf) nicht absorbirt werden. (Vgl. J. 1893, 308.)

Ein Zusatz von Blei soll das Steigen des Kupfers durch Schwefligsäure dadurch verhindern, dass sich dasselbe mit der Säure in Schwefelblei und Bleioxyd umwandelt, ferner dass das Kupfer durch Reinigen von Antimon und Arsen zum Walzen und Hämmern geeigneter gemacht wird. Stahl wirkt dasselbe dadurch, dass es poröses Kupfer dicht macht, indem sich das Kupfer auflöst, theilweise verdampft und wie Kohlensäure und Wasserdampf die abziehenden Gase austreibt. Bei Zusatz von zu viel Blei beim Raffiniren wird das Kupfer beim Schmieden schiefrig. — Arsen verhindert unter Umständen die Aufnahme von Polgasen und erhält das Kupfer dicht. Solches Arsen haltiges, selbst bei lang andauernder Zähepolperiode erhaltenes Kupfer besitzt neben einem geringen Sauerstoffgehalte wegen seiner Dichtigkeit die F

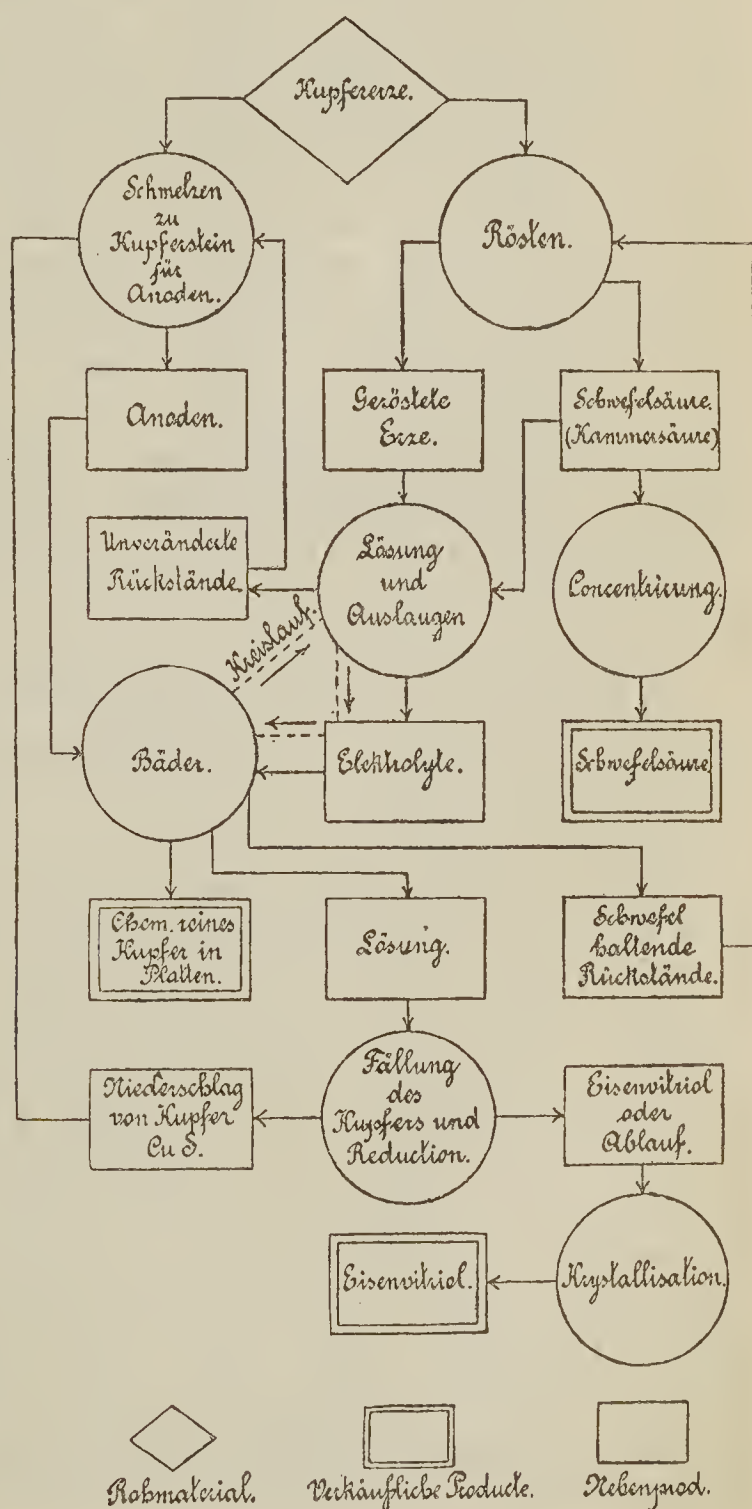
mechanisch besser verarbeiten zu lassen, als das undichtere oder an Sauerstoff reichere
 had, selbst noch bei einem Arsengehalte von 1 Proc. — Antimon scheint sich ähnlich
 zu verhalten. — Magnesium ist ebenfalls versucht.

Gewinnung und Reinigung von Kupfer durch Elektricität. In Marchese für eine Gesellschaft in Genua gebaute Anlage besteht aus Siemens'schen Maschinen für Elektrolyse, welche mit einer Spannung von 12 Volt und einer Stromstärke von 250 Ampère je 12 Bäder bedienen. Ein Theil der zu verarbeitenden Kupfererze wird je nach deren Beschaffenheit in bestimmter Art im Rohstein verschmolzen, welcher als Anode (vgl. S. 249) für den Process der Elektrolyse aus etwa 30 Proc. Kupfer, 30 Proc. Schwefel und 40 Proc. Eisen zusammengesetzt. Ein anderer Theil der Erze wird geröstet, um dann eine Lösung herzustellen, welche so viel Kupfervitriol enthält, als nöthig ist, um das Eisensulfat der Lösung für die elektrolytische Zersetzung derselben Kupfervitriollösung nutzbar zu machen.

Der Theil des Minerals, welcher bestimmt ist, wird zu Rohstein zolzen. Man giesst den Rohstein auf Platten und setzt zugleich einen Streifen ein, um die Verbindung mit dem Stromkreise herzustellen. Die Kathoden (Fig. 249) werden aus dünnen Kupferblechen gebildet. Ein Theil der Erze wird zerkleinert, um die zur Elektrolyse nöthigen Elektroden herzustellen. Die gerösteten Erze werden ausgelaugt unter Zusatz von Schwefelsäure, um das als Kupferoxyd vorhandene Kupfer aufzulösen, die erhaltene Lösung wird in Behältern gebracht, in denen sich Kupfer auf den Kathoden niederschlägt; während werden die die Anoden bildenden Metalle angegriffen; es bilden sich hierbei Eisensalze und Schwefelsäure, die den Niederschlag des Eisens aus der Lösung hervortreiben und die Entwicklung von Wasserstoffgas verhindern sollen. Um die Zusammensetzung der Lösung und deren richtige Zusammensetzung beizubehalten, wird dieselbe in die Sammelröhren aus den einzelnen Laugebehältern gebracht und auf diese Art ein regelmässiger und ununterbrochener Kreislauf zwischen Bädern und Laugebehältern unterhalten. Die erforderliche Spannung beträgt dann etwa 1 Volt. Durch eine zweckmässige Zusammenstellung der Elektroden, eine richtige Zusammensetzung der Lösung und einen passenden Kreislauf wird die tägliche Ausbeute an reinem Kupfer angeblich 20 k für 1 Pf. Die Fig. (Fig. 210) veranschaulicht die Auf-

erfolge des Verfahrens. Der Betrieb wurde nach einiger Zeit wieder eingestellt, er nach Ueberwindung der technischen Schwierigkeiten jetzt wieder mit Erfolg

Fig. 210.



aufgenommen sein. Eine ähnliche Anlage nach demselben Verfahren ist in Siegen bei Aachen erbaut (J. 1885, 121), ist aber wieder aufgegeben (J. 1894, 365).

Von Siemens & Halske wurde auf ihrem Werke zu Martinikenfeld eine grössere Kupfergewinnungsanstalt vom Juni 1890 ab einige Zeit im Betrieb gehalten. Die der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeit bestand aus einer Lösung von Eisen- und Kupfervitriol unter Zufügung von etwas freier Schwefelsäure zur Verbesserung ihrer Leistungsfähigkeit. Dieselbe wurde ununterbrochen dem Kathodenraum zugeführt, wobei sich ein Theil des Kupfers durch den elektrischen Strom metallisch an der Kathode absetzte, und floss dann zum Anodenraum, um am Boden desselben wieder abzulassen zu werden. Während dieses Niederganges wurde das schwefelsaure Eisenoxyd zunächst in basisches schwefelsaures Eisenoxyd, sodann durch Aufnahme von aus der Zersetzung des Kupfervitriols herstammender freier Schwefelsäure in neutrales schwefelsaures Eisenoxyd umgewandelt. Die abfliessende, neutrale schwefelsaure Eisenoxyd enthaltende Lösung hat die Eigenschaft, Halbschwefelkupfer, Einfachschwefelkupfer sowie auch metallisches Kupfer in Kupfervitriol überzuführen. Es wird dabei das schwefelsaure Eisenoxyd in schwefelsaures Eisenoxydul zurückgebildet, während dabei freiwerdender Sauerstoff das Kupfer oxydirt. Diese Oxydation bez. Aufbereitung des Kupfers geschieht bei manchen fein gepulverten, geschwefelten Kupfererzen bei mässiger Erwärmung der Lösung schon in ungeröstetem Zustand vollständig, bei anderen Erzen muss eine mässige Röstung des Erzpulvers der Lösung des Kupfers vorausgehen, durch welche die Kupferverbindung wesentlich in Halbschwefelkupfer umgewandelt wird. Die aus den elektrischen Zellen austretende, theilweise entkupferte und gleichzeitig oxydirte Lauge wurde ununterbrochen mit dem erforderlichen Erzkupferpulver gemischt, dem Anfang der Rinne zugeführt und verliess dieselbe mit dem kupferarten Pulver am anderen Ende derselben. Die Trennung des ausgelaugten Erzkupferpulvers von der lösenden Flüssigkeit geschah durch Absetzen oder einen Filtrirapparat mit Luftverdünnung. Die Lösung war jetzt wieder kupferreich und desoxydirt und wurde dem elektrischen Apparat von Neuem zugeführt. Auch dieses Verfahren hat die Erwartungen bis jetzt nicht entsprochen ¹⁾.

Nach den verschiedenen Patenten und sonstigen Angaben Höpfner's ²⁾ werden gemahlene Kupfererze mit Kupferchloridlösung behandelt, aus der erhaltenen Lösung wird das Kupfer elektrolytisch gefällt. Das Verfahren hat bisher keinen praktischen Erfolg gehabt; ob die der neuen Anlage in Papenburg, welche noch Ende 1890 in Betrieb kommen sollte, günstiger sind, bleibt abzuwarten. Hier werden die Erze in einer Krupp'schen Kugelmühle fein gemahlen, danach mit heisser Kupferchloridlösung in einer Laugetrommel behandelt, wodurch Kupfer und Silber, Blei und Nickel gelöst werden, während aus Kupferchlorid Chlorür entsteht. Die Lösung wird alsbald zunächst von den etwa gelösten schädlichen Stoffen Arsen, Antimon, Wismuth und Zinn durch Kalk gereinigt, dann von Silber befreit. Die derart gereinigte Lösung fliesst in getheiltem Strom ein durch Diaphragmen in Anoden und Kathoden getheiltes Bad, in welchem die Anoden aus Kohle, die Kathoden aus Kupfer bestehen. An den Kathoden wird die Lauge von Kupfer befreit, welches sich in feinkrystalliner Form niederschlägt. Der zu den Anoden geführte Laugenstrom nimmt das in der Lösung gesetzte Chlor auf, damit wieder Kupferchlorid bildend, welches nach vorheriger Erhitzung wieder zum Auslaugen von Erzen verwendet wird. Der Process ist ein geschlossener Lauf ohne Abwässer und ohne Säureverbrauch. Aus rohen Riotintokiesen mit 3,3 Proc. Kupfer sollen in 4 Stunden schon 91 Proc. des enthaltenen Kupfers gelaugt

1) Vgl. J. 1888, 318; 1889, 290; 1890, 375; 1891, 242; 1898, 270.

2) J. 1890, 357; 1892, 223; 1893, 303; 1894, 266, 364 u. 372; 1898, 269.

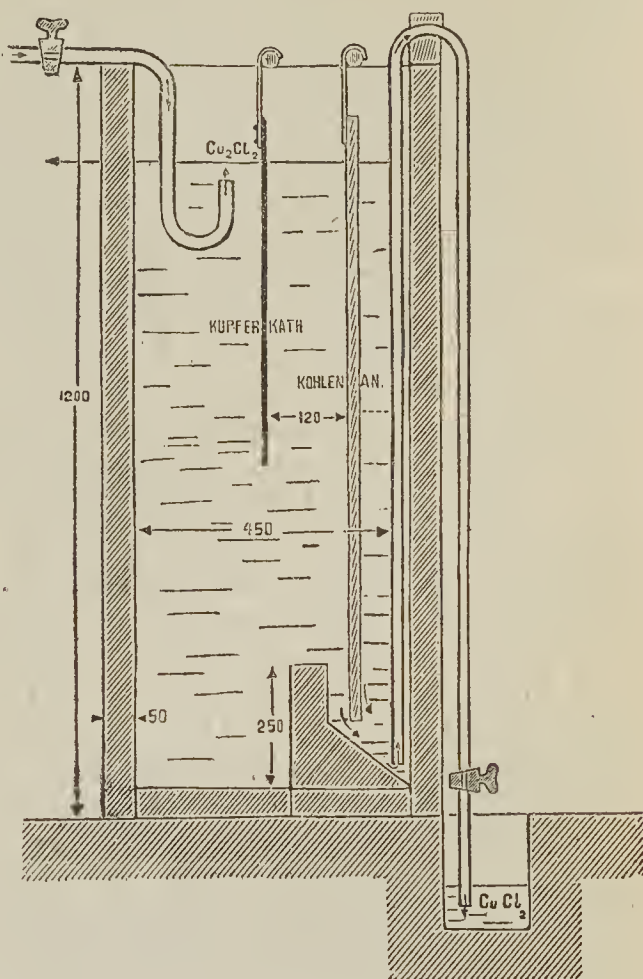
nur etwa 3 Proc. des im Erz enthaltenen Eisens gelöst waren. Bei längerer Zeit wurden 98,5 Proc. des enthaltenen Kupfers gelöst, wobei nur etwa 4 Proc. enthaltenen Eisens gelöst waren. Das nach der elektrolytischen Abscheidung des in der Kathodenlauge etwa noch vorhandene Blei und Nickel wird dann ebenfalls geschieden, ersteres schwammig, letzteres kupferfrei und in festen Platten.

Nach Coehn (J. 1895) gelingt die Gewinnung von Kupfer ohne Diaphragma mit Hilfe des Apparates Fig. 211. Die Lösung von Kupfer in chlornatriumhaltiger Salzsäure fließt unterbrochen zu, die Kupferchloridlösung an bestimmten Punkten ab, um wieder zur Laugung von Kupfererzen verwendet zu werden. Von der Brauchbarkeit dieses Apparates vermag ich nichts zu berichten.

Für die Raffinierung des Kupfers¹⁾ empfiehlt man eine Entfernung der Elektroden voneinander, eine Stromdichte von 20 bis 30 Ampère pro Kathodenfläche und als Bad eine Lösung von 10 g schwefelsaurem Kupfer und 50 g Salzsäure auf 1 l Wasser zu empfehlen. Die Strommenge am Bade beträgt dann nur 0,1 bis 0,2 g. Wesentlich ist, dass das Bad stets in fortwährender Bewegung gehalten wird.

Der Einfluss der Bewegung auf die Spannung nimmt mit zunehmender Verunreinigung des Rohkupfers bedeutend zu, wie nachfolgende Versuchsreihe mit Kathoden aus elektrolytischem Reinkupfer zeigt. Bei Elektrodenentfernung und 20 Ampère auf 1 cm² Stromdichte:

Fig. 211.



1 l Lauge enthält	Anode	Spannung in Volt	
		mit Laugenbewegung	ohne Laugenbewegung
Kupfervitriol und 50 g Schwefelsäure	Reinkupfer	0,095	0,095
	Schwarzkupfer	0,120	0,120
	Kupferstein	0,40	0,40
Kupfervitriol	Reinkupfer	0,24	0,243
	Schwarzkupfer	0,275	0,278
	Kupferstein	0,532	0,535
Kupfervitriol, 158,2 g Eisenvitriol und Schwefelsäure	Reinkupfer	0,22	0,75
	Schwarzkupfer	0,25	0,75
	Kupferstein	0,50	1,00
Lösung ohne Schwefelsäure . . .	Reinkupfer	0,30	1,10
	Schwarzkupfer	0,35	1,15
	Kupferstein	0,75	1,30

Die verwendete Schwarzkupferanode enthielt 96,6 Proc. Kupfer, 0,403 Proc. Silber, 0,003 Proc. Gold, 1,23 Proc. Arsen, 1 Proc. Eisen und 0,54 Proc. Schwefel. Abgesehen von dieser Steigerung der Potentialdifferenz wird durch schlechte Bewegung der Elektroden aber auch die physikalische und chemische Beschaffenheit des Niederschlages un-

¹⁾ J. 1879, 176; 1882, 139 u. 1154; 1883, 1303; 1884, 139 u. 1321; 1885, 115; 1889, 291; 1890, 175 u. 431; 1891, 241; 1898, 288.

günstig beeinflusst. Je lebhafter die Bewegung ist, desto reiner, fein krystallinischer schmeidiger wird das Kupfer, auch in ganz reiner Lauge und bei richtiger Befolgung sonstigen Normalverhältnisse.

Die Verunreinigungen, welche durch Anoden aus Schwarzkupfer, Blasenkupfer, die Lösung gebracht werden, sind hauptsächlich Sb, As, Bi, Cd, C, Co, Au, Fe, Pb, Mn, Sn, Zn, Sulfide von Fe, Cu, Ag, Al, Ca, Mg, Si. (Schwarzkupfer z. B. enthält 1,23 Proc. Fe, 0,54 Proc. S, 0,4 Proc. Ag, 0,011 Proc. Au.) In einer angesäuerten Lösung Kupfervitriol lösen sich Cd, Co, Fe, Zn, Al, Mg und Alkalien auf, Sb, As, Bi, Sn, Si, Pt, C, Au, Pt und S, sowie Pb, Ag, CuO_2 und AgS und CuS fallen zu Boden. Die Folge dieser Anoden ist ihre sehr unregelmässige Auflösung, theilweises Abfallen und Schlammbildung am Boden des Bades, sowie durch nichtleitende Ueberzugsbildung Widerstandsvermehrung.

Die Anwesenheit von Zn, Cd, Mn oder Fe in den Anoden unterstützt, wenn auch in geringem Maasse, die normale Stromwirkung, was jedoch mehr als vollkommen durch die verknüpften Nachtheile ausgeglichen wird. Enthält die Lösung Oxydsalze von Fe oder treten diese an der Kathode als Oxydulsalze auf, so dass ein Theil des Stromes bei dieser Reductionsthätigkeit verloren geht.

Die Lösung ist wegen der theilweisen Zersetzung der Anoden stets reiner als die Lösung, jedoch stets mehr oder weniger die Sulfate von Fe, Zn, Mn, Cd, Co, Al, Mg, Ca, K, basische Sulfate von Sb, Fe, Bi und Sn, sowie Arsenig- und Arsensäure enthalten, von denen das Eisensulfat am meisten vertreten ist, während As-, Sb- und Bi-Verbindungen am wenigsten sind, weil sie sich mit dem KupfERNIEDERSCHLAG legiren.

Selbst das reinste elektrolytisch erhaltene Kupfer enthält geringe Spuren von Fe, Ag. Folgendes sind die Bedingungen zur Erzielung möglichst reinen Kupfers: 1. Abwesenheit von Ag, Bi, Sb, As und Sn in Lösung. 2. Gemässigte Stromdichte an der Kathode. 3. Umlagern und Circulation der Lösung. 4. Vermeidung von Bodensatzberührung mit der Kathode. Je langsamer der Niederschlag, um so reiner ist er.

Die erste derartige Anlage wurde 1878 von Siemens & Halske in Oker angelegt. Eine Anlage mit C_1 bei Kayser & Comp. in Moabit bei Berlin; mit der Maschine C_1 bei Schreiber in Burbach bei Siegen; Anlagen mit C_{18} für die Königsberger Schmelze in Schlesien und das k. k. Hüttenwerk in Wittkowitz (Mähren); ähnliche Anlagen sind in der Norddeutschen Affinerie in Hamburg, in Mansfeld u. s. w. im Betriebe.

Der Anodenschlamm¹⁾ besteht je nach der Beschaffenheit des silberhaltigen Rohkupfers aus Gold, Silber, Platin, metallischem Kupfer, Kupferoxydul, Halbschwefelkupfer, Sulfaten des Wismuths, Antimons und des Zinns, Bleisulfat, freiem Schwefel und aus mehr oder weniger oxydirtem und gebundenem Antimon und Arsen (arsensaure und antimonsaure Oxyde). Der Gehalt an edlen Metallen wechselt in Folge der Verschiedenheit der bei der Gewinnung des Rohkupfersorten bedeutend. In Altenau wird der Anodenschlamm mit Kalk gemischt in Ziegelform geschlagen. Diese Ziegel werden getrocknet und dann in einem Schachtelofen mit Bleicharge und basischen Schlacken verschmolzen. In Oker wird der Schlamm demselben Ofen zugeschlagen, wobei ein reiches Werkblei, Lech und Speise entsteht. Die in Altenau und Oker erzeugten Reichbleie werden dann auf gewöhnliche Art abgetrieben. Auf dem Hüttenwerke „Oeschger, Mesdach & Cp.“ in Biache-Saint-Waast (Pas de Calais) wird der Schlamm in Bädern ausgehobene Schlamm gewaschen und, um ihn noch von Kupfertheilchen zu befreien, durch ein Sieb geschlagen. Sodann wird der Anodenschlamm mit Glätte und mit redoxfähigen Zuschlägen in einem Schachtelofen geschmolzen. Das so erhaltene Zwischenproduct wird mit silberhaltigem Blei auf einem Treibherd abgetrieben. Auch in Hamburg soll dieser Durchgang in Anwendung sein. Die amerikanischen Kupferhütten benutzen zur Verarbeitung des Schlammes den nassen Weg, der in einigen Fällen mit dem trockenen Wege verbunden ist. Moebius verwendet eine doppelte Elektrolyse des Anodenschlammes; die erste Elektrolyse bezweckt die Anreicherung der edlen Metalle im Schlamm, die zweite die elektrolytische Scheidung. Die Anoden der ersten Elektrolyse werden aus dem ungeschmolzenen Schlamm gegossen und als Kathoden dienen dabei Kupferbleche. Als Elektrolyt wird eine angesäuerte Lösung von Kupfernitrat oder, wenn die Anodenlegirung arm an Silber ist, eine Lösung von Kupfersulfat verwendet. Beim Durchgang eines Stromes mit kleiner elektrischer Kraft geht das Kupfer in die Lösung und Ag, Au, Pt u. s. w. scheiden sich als feine Krystallen bestehender Ueberzug an den Anoden aus, von welchen sie abgebürstet werden. Das in diesem Zustande gesammelte Material wird eingeschmolzen und wieder in Amalgam gegossen. Das güldische Silber dient dabei als Anode und Blechtafeln aus Feinsilber als Kathoden. Der Elektrolyt besteht aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Kupfernitrat und Silbernitrat.

1) J. 1895, 221 u. 230; 1896, 302.

Oker (vgl. S. 239) arbeiten 6 Maschinen: 5 Maschinen C_1 und eine Maschine C_{18} , von der 250 bis 300 k Kupfer täglich niederschlägt bei einem Arbeitsverbrauche von 7 bis 10 k. Die jährliche Leistung beläuft sich daher auf 500 bis 600 t Kupfer. Das zu raffinierende Kupfer hat bereits einen hüttenmännischen Raffinirprocess durchgemacht und enthält nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ % Unreinigkeiten; das Rohkupfer sowohl, wie das Reinkupfer werden in Form von Platten in Kästen von etwa 1 m Länge und 0,5 m Breite. Die etwa 15 mm dicken Rohkupferplatten werden in Abständen von 10 bis 15 cm in Kästen eingesetzt und zwischen dieselben Kupferbleche in den Kästen aufgehängt. Die Reinkupferplatten werden in etwas geringerer Stärke in den Kästen gegeben. Jede Maschine C_1 mit 3,5 Volt Klemmspannung und 1000 Ampère Stromstärke besteht aus der Regel 12 hintereinander geschaltete Bäder; jede Anlage, welche von einer Maschine betrieben wird, nimmt einen Raum von ungefähr 80 qm ein. Die Maschine C_{18} liefert eine Spannung von 30 Volt bei einer Stromstärke von 120 Ampère (in anderen Fällen 15 Volt und 1000 Ampère). Dieselbe betreibt in Oker etwa 80 kleinere Bäder. Der Raum der Anlage, die die Lauge, Betriebskraft, Kupferniederschlag sind bei dieser Maschine ganz ähnlich wie bei den Anlagen mit C_1 . Die Kosten der Anlagen sind jedoch verschieden und ein erheblicher Theil der Anlage C_{18} vor den übrigen besteht darin, dass die Bäder in recht erhebliche Entfernung von der Maschine gebracht werden dürfen, was bei C_1 nicht angeht.

Die von Siemens & Halske für Gebr. Borchers in Goslar gelieferten Anlagen wurden für die Anoden (Fig. 212) die in den Siemens'schen Anlagen gebräuchliche Form beibehalten. Das Kupfer wird im Flammofen raffinirt, bez. eingegossen. Als Kathoden dienen stets dünne Feinkupferbleche (k in Fig. 213). Als Gefäße dienen mit Blei ausgelegte Holzbottiche H . Das Bleifutter ist über den Bottichgebogen. Auf diesen wird ein mit Oel oder anderen, das Ansaugen von Wasser

Fig. 212.

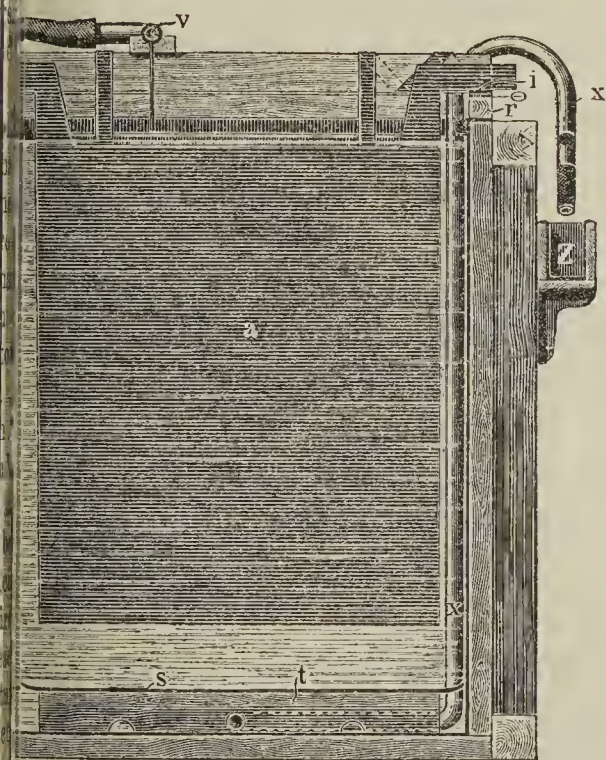
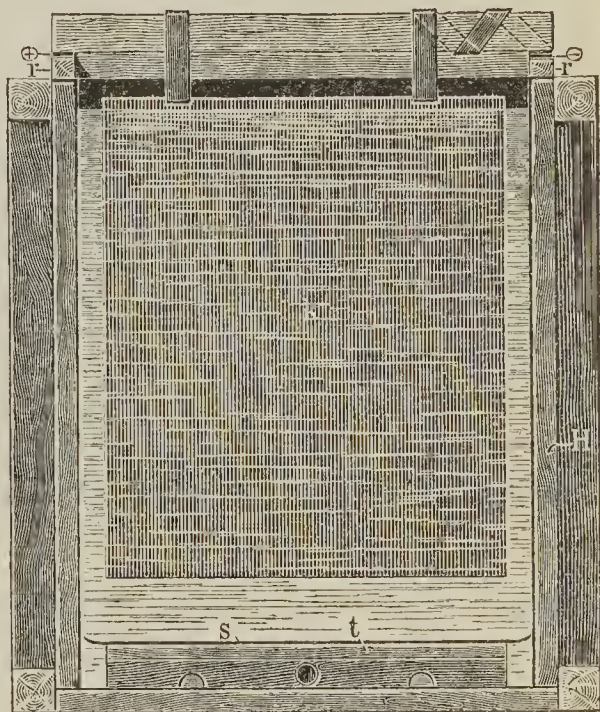


Fig. 213.



den Stoffen getränkter Holzrahmen r aufgelegt, um die Stromleitungen (+) und (-) auf zwei Kupferblechstreifen isolirt voneinander zu halten. Bevor die Elektroden eingesetzt werden, ist der Abflussheber x in den Bottich einzusetzen; dann folgt der auf dem niedrigen Holztische t ruhende Schlamm-Sammelteller s , eine an ihren Rändern gebogene Bleiplatte. Die Anoden hängen man direct in die Bäder ein; sie müssen von den (-)-Leitungen durch kleine Gummiplatten i isolirt werden. Die Kathoden hängen man an Haken aus Kupferblech auf Holzleisten gehängt. Einer jener unten zu sehen umgebogenen Kupferblechstreifen wurde etwas länger genommen, um

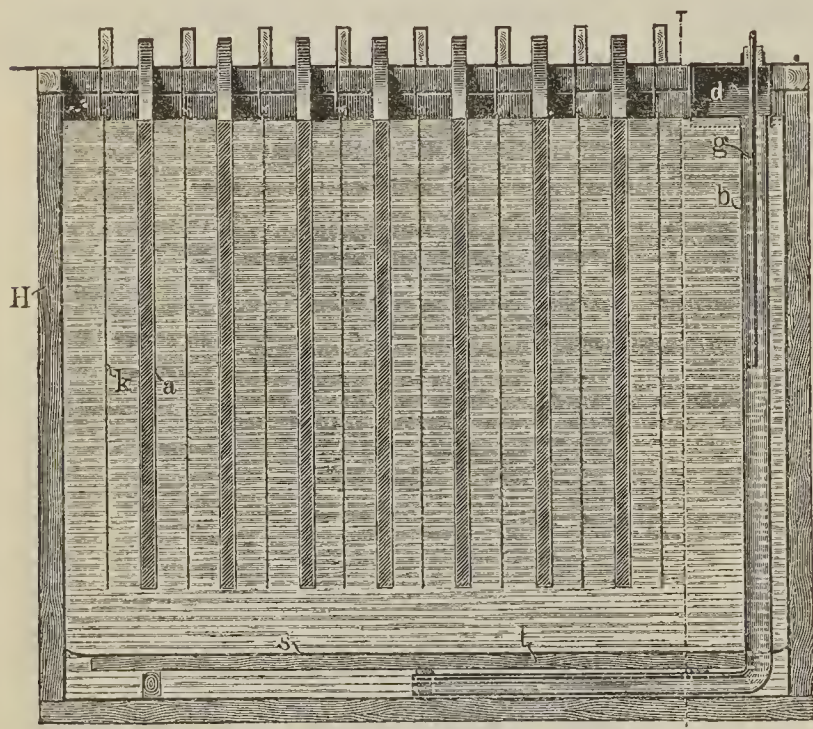
nach mehrmaligem Umwickeln um die Holzleiste mit der Leitung (—) in Berührung gebracht zu werden und so die Verbindung mit der Stromquelle herzustellen.

Um die nothwendige Laugencirculation herbeizuführen, erhielt jedes Bad zahlreichen engen, nach unten gerichteten Stutzen versehenes Vertheilungsrohr *v*, steht durch einen mit Quetschhahn *q* versehenen Gummischlauch mit der an der Seitenwand der Bottiche angeordneten Flüssigkeitshauptleitung in Verbindung. dem Schlammteiler weg wurde die Lauge durch den Heber *x* in das Gerinne geführt.

Die Vertheilung der Laugen auf die Bäderreihen erfolgt von einem höchsten Behälter aus, während die zurückfliessenden Laugen durch Gerinne Behältern zu werden. Von hier aus konnten die Laugen wieder in den Betrieb zurückgeführt werden, oder sie wurden, wenn unrein, durch dieselbe Pumpe der Regenerations-Cementationsanlage zugeführt. Die Regeneration besteht meist in Verdampfung, Krystallisationsprocessen, nöthigenfalls unter Zuhilfenahme von Fällungen.

Gebr. Borchers führten das Einblasen von Luft in die Bäder während des Betriebes ein, um die in Lösung gegangenen Arsen-, Kobalt-, Nickel- und Eisen-

Fig. 214.



verbindungen so zu oxydiren, dass sie innerhalb des Elektrolyten an Arsenate niederschlugen. Sie veranlassen ein weiteres Bleirohr *b* (Fig. 214) das vom Flüssigkeitsspiegel mitten unter den Schlammteiler führt. In dieses Bleirohr ist ein unten mit einer feinen Spitze endigendes Glasrohr eingeführt. Letzteres wird durch einen Stöpsel in der die Mündung des Rohres *b* überdachenden Bleiplatte gehalten. Durch dieses Glasrohr lässt man Luft in die Flüssigkeitssäule des Rohres *b* ein; der Luftstrahl vertheilt sich in der Flüssigkeit in Form von Luftbläschen, das spec. Gewicht der so mit Luft durchsetzten Flüssigkeitssäule verringert sich, und die Flüssigkeit steigt in dem Rohre *b* nach oben.

Die Flüssigkeit läuft über den Rand desselben und vertheilt sich oben in dem Elektrolysirgefäße. Unter der unteren Mündung des Rohres *b* wird fortdauernd Flüssigkeit angesogen.

Beim Einblasen von Luft werden schon in sauren Laugen Arsen und Eisen in Form von Ferriarseniat gefällt; die Fällung geht in so ruhiger Weise vor sich, dass die Laugen vollkommen klar bleiben. Wismuth und Antimon fallen ebenfalls bei abnehmendem Säuregehalte des Elektrolyten und bleiben dann auch zum Theil ungelöst im Schlammteiler der Bäder. Die Nothwendigkeit des Absetzens, Regenerirens oder anderweitige Zugutmachung der Laugen verringert sich wesentlich. Fehlen Antimon und Wismuth im Anodenkupfer, so fallen diese lästigen Verbindungen überhaupt fort. Siemens & Halske empfehlen ausserdem Erwärmung der Laugen, die Ausfällung von Antimon- und Wismuthverbindungen noch wesentlich begünstigt werden.

Sättigt sich der Elektrolyt nach längerem Gebrauche doch mit Antimon- und Wismuthverbindungen, so muss man die Badflüssigkeit abziehen, in einem besondern Behälter unter Einwirkung von Luft (Dampfstrahlgebläse) durch Kupferoxyd neutralisiren und filtriren. Zurückstellung eines Theiles der so erhaltenen Lösung zur Verarbeitung auf Kupfervitriol, der Rest derselben nach Einstellung auf die gewünschte Stärke und nach Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure in den Betrieb zurückgeführt.

Als letzter Gewinn der neuen Arbeitsweise ist hervorzuheben, dass sich ohne Einwirkung der guten Beschaffenheit des Gefüges und der Oberfläche des niedergeschlagenen Kupfers d

n 30 auf über 100 Ampère auf 1 qm steigern liess. Durch diese Möglichkeit, die Strom-
wesentlich zu erhöhen, wird der grosse Vortheil erzielt, dass bei demselben Kupferertrag
anlage die Bodenfläche, die in den Bädern vorhandene Menge an Kupfer, Silber und
etwa $\frac{1}{3}$ reducirt und die Arbeitslöhne erheblich verringert werden. Allerdings wird
die Arbeitskraft vermehrt, aber im Ganzen tritt trotzdem eine erhebliche Ersparniss
Betriebskosten ein. Folgende Tabelle zeigt die letzteren für 30 und 100 Ampère auf 1 qm
nte.

Mögliche Betriebskosten bei 1 t täglichem Kupferertrag	Bisher 30 Ampère Stromdichte Mark	Jetzt 100 Ampère Stromdichte Mark
er Arbeitskraft (1 Pf.-Stunde 5 Pfennig)	17,—	30,—
ohne	30,—	15,—
nsen (5 Proc.)	15,60	4,80
ung der elektrischen Anlage (10 Proc.)	8,30	4,15
er Erwärmung der Bäder (250 k Kohlen)	—,—	5,—
er Regenerirung der Lauge	4,—	—,—
	74,90	58,95

ofe h r n ¹⁾ verwendet Bäder aus in Theer gekochtem Holz mit Blei ausgekleidet
(5 bis 217). Er rechnet, dass beim Uebergange von einem Bade zum andern
lt und in den Leitungen 5 Proc. der elektrischen Energie verloren gehen, und
einer Verarbeitung von 2400 k im Tage; bei kleineren Anlagen steigen und

sseren Anlagen
e Verluste. Die
e und Kathoden
n Nebenschluss
et. Es sind
5 bis 6 Bäder
inander gestellt
i solcher Reihen
m gemeinschaft-
Unterbau ange-
Diese Einrich-
getroffen, um
ung nur durch
Bäder gelangen
n, bevor sie zu
inigungsvorrich-
und Pumpen
ehrt, um dann
Kreislauf von
anzutreten. Die

Fig. 215.

Fig. 216.

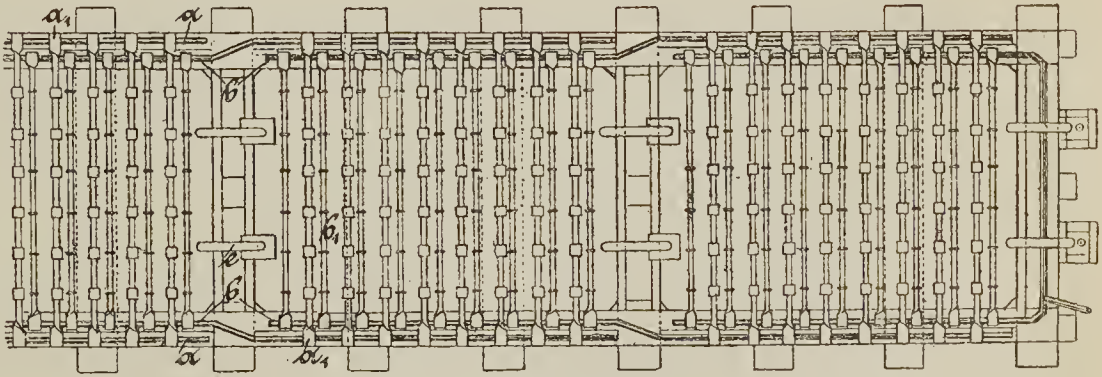
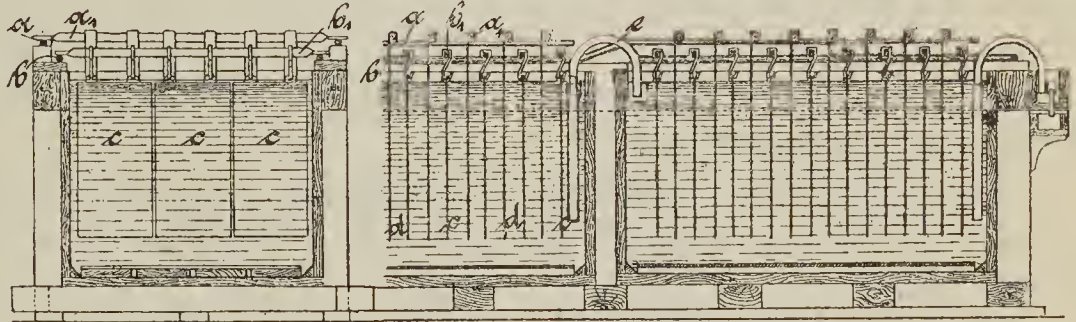


Fig. 217.

ng ist derartig, dass der Strom vom ersten Bad zum benachbarten der zweiten
geführt wird, sodann von diesem zum zweiten derselben Reihe, von diesem
weiten der ersten Reihe in derselben Weise weiter. Die aus den Bädern
ende Lauge wird in einem unten liegenden Sammelkasten aufgefangen und aus
in einen höher über den Bädern gelegenen Kasten gehoben, von wo aus die
wieder zu dem ersten Bade einer Bäderreihe abfließt. Aus einem Bade

J. 1892, 224; 1893, 303; 1895, 217; 1896, 290; 1898, 264.

zum andern läuft die Lauge durch zwei Heber *e*, welche dieselbe tief absaugen auf die Oberfläche des nächsten Bades fließen lässt. Die Bäder sind stufenförmig untereinander gestellt, doch nur in einer Höhendifferenz von 20 mm, welche ständig genügt, um eine gute Circulation der Lauge zu bewerkstelligen. Am letzten Bade geht die Lauge in einen Kanal, der zum unteren Sammelkasten führt. *a* bezeichnet die äusseren, *b* die inneren Längsleitungen, *a*₁ und *b*₁ die Querleitungen. Damit die Heber nicht versagen, münden dieselben in vorgesezte Bleibecker, wodurch ein beständiger Flüssigkeitsabschluss stattfindet. Von hier aus wird die Flüssigkeit mittels Pumpe in Filter gepresst, welche mit Chemikalien gefüllt sind und sie gereinigt gebrauchsfähig machen. Die angewandte Stromstärke beträgt 150 bis 250 A auf 1 qm Kathodenoberfläche. Die Temperatur der Flüssigkeit wird durch Heizen mit Abdampfes auf 40 bis 50° gehalten. Die Flüssigkeit ist stark gesäuert, wodurch weitere Ersparniss an Kraft durch Verringerung des Leitungswiderstandes erreicht wird. Die zu den Anoden verwendeten Platten bestehen aus gegossenem Rohkupfer, die Kathoden polirte Kupferplatten sind, die mit einer dünnen Schicht Kupfer überzogen werden.

Der Anodenschlamm wird geschmolzen und neuerdings in Anodenplatten gegossen. Dieselben gelangen dann wieder zur Elektrolyse, wodurch eine Anreicherung des Schlammes erzielt wird. Der bei der zweiten Elektrolyse erhaltene Schlamm wird dann behufs Scheidung der edlen Metalle mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Der Schlamm der ersten Elektrolyse hält im grossen Durchschnitt 1 bis 6 Proc. Silber und 25 Proc. Kupfer. Er wird zunächst längere Zeit dem Einflusse der Luft ausgesetzt und dann in einem kleinen Raffinirofen eingeschmolzen. Derselbe ist mit basischen Futter aus Magnesiaziegeln versehen. Bei diesem Schmelzen erhält man Schwarzkupfer mit etwa 80 Proc. Kupfer und 15 Proc. Silber. Aus diesem werden nun Anoden gegossen, welche dann in besonderen Bädern dem elektrischen Strome ausgesetzt werden.

Die sonstigen, besonders in Amerika angewandten Verfahren von Snow, Stalman und Hayden¹⁾ sollen meist durch das von Thomson ersetzt sein.

Um den erforderlichen Arbeitsaufwand zu berechnen, hat man durch einen Versuchsthoriumsversuch mit derjenigen Stromdichte, welche sich für den Gesamtbetrieb als die beste erweist, und mit der beabsichtigten Entfernung der Elektroden die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden zu messen. Beträgt beispielsweise die Klemmspannung der Maschine die Spannung am Bade 0,25 Volt, so könnte man, wenn man den Leitungswiderstand an den Bädern ganz vernachlässigte, allerhöchstens $(15 : 0,25) = 60$ Bäder hinter einander anschliessen, doch begnügt man sich durchschnittlich mit 40 Bädern. Liefert nun die Maschine die genannte Klemmspannung eine Stromstärke von 240 Ampère, entsprechend 283,6 kWh stündlich, so erhält man in 40 hinter einander geschalteten Bädern in der gleichen Zeit oder in 24 Stunden 272,26 k Kupfer. Die Arbeit, welche zu einer solchen Leistung verwendet wird, ergibt sich zu $(240 \times 15) : 736 = 4,9$ Pf. für die Dynamomaschine oder etwa 6 Pf. für eine Dampfmaschine. Zu berücksichtigen ist, dass eine solche Anlage einen Flächenraum von 100 qm einnimmt und dass bei einer Stromdichte von 20 Ampère zum Niederschlagen einer 1 cm dicken Kupferplatte 5 Monate erforderlich sind. (Vgl. J. 1896, 297.)

Gewöhnlich erfordert das Raffiniren von 30 t gewöhnlichen Chilikupfers bei einer Stromdichte von 86 bis 107 Ampère auf 1 qm etwa 400 t Kupfervorrath, also eine Kapitalanlage von 400 000 Mark, wozu noch etwa 200 000 Mark für Maschinen und Gebäude kommen; dazu sind 20 Arbeiter für Tag- und Nachtarbeit erforderlich, um die Elektroden zu bedienen, die Bäder zu untersuchen, Dampf- und Dynamomaschine zu warten, das Schmelzen, Giessen und Poliren der Anoden zu besorgen, und schliesslich ein Chemiker für die Analyse von Lösungen und Schlacken. Bei grossen Bädern und hohen Strömen geringer Spannung vermindern sich die Schlackungskosten, aber Dynamo- und Leiterkosten wachsen. (Ein Bad von 1 cbm Inhalt kostet

1) J. 1893, 302; 1895, 215 u. 230; 1896, 289.

und 1 cbm Inhalt der gewöhnlichen Kupferlösung 56 Mark.) In einem praktischen ergaben sich die Gesamtkosten für eine Production von 250 k des Tags (89,5 t jährlich) 100 Mark bei einem Anlagekapital von 100 000 bis 120 000 Mark.

Galvanostegie und Galvanoplastik¹⁾. Häufig wird auf Eisen und nicht oxydirbare Metalle eine dünne Kupferschicht elektrisch niedergeschlagen. Kupferungsbad wird eine Lösung empfohlen von 25 g kryst. Natriumsulfit, 20 g Metat, 20 g Cyankalium und 17 g kryst. Soda in 1 l Wasser. Die Stromstärke beträgt 2 bis 3,5 Volt. Kupfer eignet sich auch vortrefflich zur galvanischen Nachbildung der verschiedensten Gegenstände, indem es in dickerer Schicht niedergeschlagen wird, welche dann entfernt werden. Seit einigen Jahren wird auf dieser Weise auch Kupferröhren²⁾ u. dgl. hergestellt. (Vgl. Vernickelung, Vergoldung.)

Eigenschaften des Kupfers³⁾. Das Kupfer ist roth, stark glänzend und obgleich hart, doch so dehnbar, dass es sich zu den feinsten Drähten ziehen und zu dünnen Blättern schlagen lässt. Es hat einen hakigen, körnigen Bruch, ein spec. Gewicht von 8,955 im reinem Zustande (die besten Handelskupfer haben nur ein spec. Gewicht von 8,2) und schmilzt etwas schwerer als Silber. Zu Gusswaaren eignet sich das Kupfer nicht, es giebt leicht poröse und blasige Güsse liefert. Bei höherer Temperatur und bei Luftzutritt oxydirt das Kupfer mit grüner Flamme; an der feuchten Luft überzieht es sich nach und nach mit basischem Kupferhydrat (sog. Grünspan). Im Feuer bei Luftzutritt nimmt es Regenbogenfarben an, überzieht sich dann mit einer braunrothen Rinde von Kupferoxydul, welche nach dem Abkühlen schwarz wird und beim Ablöschen in Wasser oder beim Hämmern in Schuppen abfällt (Kupferasche, Kupferhammerschlag).

Die durch Pufahl (1884) untersuchten Kupferraffinaden hatten sich die englischen „GRANGE“ und „BEDE“ gänzlich unbrauchbar für Messingguss erwiesen, was nach den Analysen wohl dem sehr hohen Arsengehalte zuzuschreiben ist:

	Wallaroo	CHM Co.	Mansfelder R.	BEDE	GRANGE
Kupfer . . .	99,795	99,864	99,491	99,148	98,961
Sauerstoff . .	0,127	0,120	0,145	0,090	0,160
Li . . .	0,004	—	0,038	0,023	0,005
Na . . .	0,001	Spur	0,001	0,001	0,004
Nickel . . .	0,039	0,002	0,201	0,081	0,066
As . . .	0,015	0,028	0,031	0,058	0,010
Co . . .	—	Spur	—	Spur	—
Schwefel . . .	—	—	—	0,005	Spur
Zn . . .	—	Spur	0,072	0,600	0,766
Antimon . . .	—	—	Spur	0,002	0,011
	99,981	100,014	99,979	100,008	99,983

Aus Coloradoerzen erzeugtes Kupfer enthält nach Eggleston (1883) auch Tellur, welches es spröde macht:

	Stein	Schwarzkupfer	Raffin. Kupfer
Kupfer	55,02	97,120	98,090
Gold	0,06	—	—
Silber	0,40	0,132	0,128
Blei	17,87	0,777	0,757
Zink und Nickel . .	2,22	0,070	0,100
Eisen	4,18	0,130	0,080
Schwefel	20,02	0,236	—
Tellur	0,12	0,093	0,097
Arsen	—	0,006	—
Schlacke u. s. w. . .	—	1,270	1,192

¹⁾ Langbein: Handbuch der galvanischen Metallniederschläge (Leipzig 1895);
²⁾ Knebel: Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik (Halle 1899).

³⁾ J. 1892, 224; 1894, 367 u. 372; 1895, 334; 1898, 286.

Untersuchung von Kupfer: J. 1892, 311; 1894, 271; 1895, 233; 1896, 203; 1897, 193 u. 265.

Statistik. In Deutschland wurden im J. 1897 29408 t Kupfer gewonnen, im Werthe von 30 000 000 Mark (davon Mansfeld allein 18 606 t).
Kupferproduction der Welt aus eigenen Erzen (J. 1898) betrug in t:

		1894	
Deutschland	{ Mansfeld	15 202	1
	{ Andere	2 260	
Australasien	9 144	1
Oesterreich	2 154	
Bolivia	2 337	
Canada	3 847	
Cap der guten Hoffnung	6 557	
Chile	21 681	2
Italien	2 540	
Japan	20 371	2
Mexico	11 959	1
Neufundland	1 930	
Norwegen	1 813	
Russland	5 080	
Spanien und Portugal	{ Rio Tinto	33 215	2
	{ Tharsis	11 177	1
	{ Andere	10 337	
Schweden	508	
England	406	
Vereinigte Staaten	164 194	22
Venezuela	2 540	
Andere	680	
		330 132	41

Kupferlegirungen.

Kupferzinnlegirungen enthalten Krystalle von SnCu_3 . Fig. 218 60facher Vergrößerung Bronze mit rund 90 Proc. Kupfer und 9 Proc. Zinn.

Fig. 218.



weissen Theile entsprechen den Kupferkrystallen, die dunklen der eutektischen Legirung (J. 1898, S. 100).

Von den Kupferlegirungen sind die wichtigsten die Bronze, das Messing und das Neusilber.

Als Bronze bezeichnet man eine Legirung aus Kupfer und Zinn oder Kupfer, Zinn und Zink, oder auch Kupfer und Aluminium. Durch den Zusatz dieser Metalle wird das Kupfer leichter und daher geeigneter zum Guss, dichter und härter. Die hauptsächlichsten Arten der Bronze sind Glockenmetall, Kanonenmetall, Feldmetall, Phosphorbronze und Aluminiumbronze (letztere siehe unter Aluminium).

Glockenmetall (Glockengut, Glockenspeiser) steht aus etwa 78 Th. Kupfer und 22 Th. Zinn.

Es muss Klang mit Härte und Festigkeit verbinden. Es ist ein sprödes Metall und ist die Behandlung der Glocke auf der Drehbank nicht mehr ausführbar; die Glocke demnach den Ton, den sie zeigen soll, durch den Guss, durch ihre Form und durch die Legirung erhalten. Die Legirung zu den in der Militairmusik üblichen Lärminstrumenten, Becken, Piatti, Cimbeln, Tschinellen, sowie zu den chinesischen Tam-Tam oder Gong-Becken, dem Glockenmetall ähnlich zusammengesetzt.

Kanonenmetall (Geschützmetall, Stückgut, Kanonengut) besteht aus etwa 90 Th. Kupfer und 9 Th. Zinn.

stbronze zu Bildsäulen, Büsten, Verzierungen besteht wesentlich aus Kupfer und Normalbronze ist nach Elster eine Legirung aus 86,6 Th. Kupfer, 6,6 Th. Zinn, 1,1 Th. Blei und 3,3 Th. Zink zu betrachten. Nach Weber erschwert Zink die Patinabildung; es ist nur möglichst arsenfreies Kupfer mit Zinn zu verwenden. Ein Bronzestandbild mit schöner Patina bestand aus 88,6 Proc. Kupfer, 9,1 Proc. Zinn, 1,3 Proc. Zink und 1,0 Proc. Blei (J. 1882, 184; 1884, 242).

Phosphorbronze aus 90 Th. Kupfer, 9 Th. Zinn und 0,5 bis 0,75 Th. Phosphor bekannt in neuerer Zeit als Geschützmetall, als Glockengut, als Kunstbronze, als Achsenlagermetall in Anwendung gekommen. Sog. Siliciumbronze ist Kupfer mit wenig Silicium (J. 1857).

Messing (Gelbguss) ¹⁾. Zink und Kupfer verbinden sich in allen Verhältnissen miteinander, aber nur das Messing hat unter allen Legirungsverhältnissen eine Anwendung gefunden. Die Menge der beiden Metalle im Messing wechselt nach der Anwendung, die von dem Messing gemacht werden soll, z. B.:

	Cu	Zn	Pb	Sn
Gegossenen Uhhädern	60,66	36,88	—	1,35
Gusswaaren aus Iserlohn . . .	63,70	33,50	0,30	2,50
Messingblech aus Iserlohn . . .	70,1	29,9	—	—
Messingdraht aus Augsburg . .	71,89	27,63	0,85	—

Allgemeinen ertheilt ein geringerer Zinkgehalt dem Messing eine dunklere gelbe Färbung, ein grösserer Zinkgehalt eine lichtere gelbliche Färbung. Je höher der Kupfergehalt ist, desto dehnbarer ist das Messing. Im kalten Zustande ist Messing hämmerbar und lässt sich strecken, walzen und zu Draht ausziehen; im warmen Zustande erhält es leicht Brüche und Risse. Ein hämmerbares Messing, welches durch Glühhitze unter Hammer und Walzen strecken lässt, erhält man durch Zusammenschmelzen von 40 Th. Zink mit 60 Th. Kupfer. Messing hat eine angenehmere Farbe als Kupfer, oxydirt sich nicht so leicht, besitzt grössere Härte und Steifheit, einen höheren Schmelzpunkt und ist im geschmolzenen Zustande weit dünnflüssiger, ohne zu erstarrten wie beim Kupfer blasig zu werden; es ist aus diesem Grunde zu Gusswaaren sehr schätzbar. Ein Zusatz von Blei (1 bis 2 Proc.) macht das Messing zur Bearbeitung auf der Drehbank geeignet.

Die Fabrikation des Messings geschah früher durch Zusammenschmelzen von Kupfer, Zinn und Schwarzkupfer, jetzt allgemein durch Zusammenschmelzen von metallischem Kupfer und Zink. Die beliebten kleineren Kunstgegenstände aus sogen. „Cuivre poli“, d. h. Messing, werden namentlich in Berlin hergestellt.

Kupferlegirungen mit bis 34,5 Proc. Zink werden von isomorphen Gemengen des Kupfers durch die Verbindung Cu_2Zn gebildet; die Legirungen mit 54,5 bis 67,3 Zink sind wechselnde Gemenge von Cu_2Zn (der dehnbaren Verbindung) und CuZn_2 (der harten, zerbrechlichen Verbindung), welche sich mehr oder weniger, je nach der Zusammensetzung, den Eigenschaften der

Der ägyptische Papyrus X, welcher in Theben gefunden wurde, beschreibt schon die Kunst von Metalllegirungen und Metallfärbungen zur Nachahmung von Gold und Silber. Er erklärt sich anscheinend der Ursprung der Alchemie, die Lehre von der Umwandlung der Metalle. — Bereits Plinius erwähnt, dass sich Galmei auch in Schmelzöfen bildet (in denen die Erze verhüttet werden). Nach Aristoteles verwendeten zuerst die Messinöken die Erzen Meere Galmei, um dem Kupfer eine schöne Goldfarbe zu geben. Die Kupfer-Zink-Verbindung wurde von den Römern noch nicht besonders genannt; man hielt das Metall nur für ein gefärbtes „Aes“. Im Mittelalter wird für das Messing der griechische Name Orichalk, d. h. Kupfermetall, gebräuchlich. Seit dem 15. Jahrhundert nennen die deutschen Bergleute das Metall mit dem noch heute üblichen Namen Mossin oder Messing. Vielleicht bezog sich das Wort auf jene Messinöken, welche als die ersten Erzeuger der Zink-Kupferlegirung bekannt sind. Jeber die Natur des Messings blieb man bis in die neue Zeit unklar. Die Alchimisten des 16. Jahrhunderts glaubten gleich den Alten, dass das Kupfer durch den Galmei einfach gefärbt wird. Das metallische Zink wird erst im 16. Jahrhundert von Paracelsus genannt; aber die Verbindung zum Messing wurde noch lange nicht erkannt. Nach wie vor verwendete man Galmei, um das Kupfer zu „färben“.

einen oder anderen bestimmten Legirung nähern. Die Legirungen endlich mit über 60 Th. Zink sind Gemenge des Zink mit der Verbindung CuZn_2 (J. 1896, 239).

Dem Messing ähnliche Legirungen sind *Tombak* (rothes Messing, Rothguss, Rothmetall), welches auf etwa 85 Th. Kupfer 15 Th. Zink enthält. Aus 2 Th. Zink und 11 Th. Kupfer macht man in Nürnberg und Fürth die Legirung dar, die von den dortigen Metallschlägern *Blattgold* (Goldschaum) verarbeitet wird. Andere Kupferzinklegirungen von goldfarbener Farbe, die aber nur spärliche Anwendung finden, sind: *Prinzmetall*, *Semilor*, *Cannstatter Gold*, *Pinchbak* u. dgl. *Deltametall* besteht aus 60 Th. Kupfer, 30 Th. Zink und 1,8 Th. Eisen. Das *Sterrometall* ist von ähnlicher Zusammensetzung, aber härter. Das *Muntzmetall*, in England zu Schiffsbeschlägen, zu Bolzen, Schiffsnägeln vielfach verwendet, besteht aus Kupfer und Zink in Verhältnissen, welche zwischen 60 Th. Zink und 63 Proc. Kupfer bis zu 37 Proc. Zink und 50 Proc. Kupfer schwanken.

Die Legirung zur „*Kupferscheidemünze*“ (richtiger Bronzemünze) besteht in Frankreich, Schweden, Grossbritannien, Spanien, Russland, Norwegen, Griechenland, Serbien, Rumänien aus 95 Th. Kupfer, 3,5 Th. Zinn und 1,5 Th. Zink, in Dänemark aus 90 Th. Kupfer, 5 Th. Zinn und 5 Th. Zink. Die deutschen Reichskupfermünzen (2- und 1-Markstücke) sind aus einer Legirung von 95 Th. Kupfer, 4 Th. Zinn und 1 Th. Zink geprägt. Die ersteren wiegen 300, von letzteren 500 Stück 1 k.

Bronzefarben (Metall- oder Stahlbronze), welche zum Bronziren von Gyps- und Holzgegenständen, sowie von Metallgusswaaren, ferner in der Buch- und Steindruckerei, Lackirerei, in der Wachstuch-, Buntpapier- und Tapetenfabrikation Anwendung finden, werden aus den Abfällen der Metallschlägerei, aus der sog. *Schawine* durch Feinreiben und Mischen mit etwas Oel o. dgl. dargestellt; die hierbei sich bildenden schönen Farben (violett, kupferorange, goldgelb, grün) sind *Anlauffarben*. Bronzen von gröberem Korn heissen *Broce*.

Neusilber (*Argentan*, *Pakfong*, *Weisskupfer*, *Maillechort*), eine Legirung aus Kupfer, Nickel, Zink oder Zinn, ist gelblichweiss und härter, aber fast ebenso leicht als gewöhnliches Messing. Man bringt Zink, Kupfer und Nickel gemengt in einen Tiegel, so dass oben und unten etwas Kupfer zu liegen kommt, bedeckt das Ganze mit Kohlenpulver und schmilzt.

Neusilber nimmt eine schöne Politur an, welche an der Luft längere Zeit unverändert bleibt. Es wird von sauren Flüssigkeiten weit weniger als Kupfer und Messing angegriffen, weshalb es zu Geschirren Anwendung findet. Die Menge der Bestandtheile beträgt Kupfer 60 bis 66 Proc., Zink 19 bis 31 und Nickel 13 bis 18,5 Proc., doch findet man in neueren Analysen der Analyse billiger Neusilberwaaren zuweilen weit geringere Mengen von Nickel. Statt Nickel wird auch wohl Mangan verwandt.

Das *Alfénide*, aus dem man Leuchter, Kannen, Gabeln, Löffel u. s. w. herstellt, ist ein galvanisch versilbertes Neusilber, welches etwa 2 Proc. seines Gewichtes an Silber enthält. *Alfénide* gleich sind die unter dem Namen *Perusilber*, *Chinasilber*, *Christosilber*, *Alpacca* üblichen versilberten Nickellegirungen. Das *tiers-argent* (Drittel-Silber) besteht aus 27,5 Silber und 62,5 Kupfer, Nickel und Zink.

Das unter dem Namen *Suhler-Weisskupfer* früher im Handel sich findende Metall enthielt 88 Th. Kupfer, 8,75 Th. Nickel und 1,75 Th. Antimon; es wurde aus alten Schmelzhalden gewonnen und ist die erste Nickellegirung, die in den Gewerben Anwendung fand.

Kupferamalgam. Eine Verbindung von 30 Th. Kupfer und 70 Th. Quecksilber erhält man, indem man Kupferpulver mit salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchtet und mit heissem Wasser übergiesst und durch Reiben die nöthige Menge Quecksilber zusetzt. Es wird unter dem Namen *Metallkitt* bekannt; sie ist eine weiche Masse, welche nach einigen Tagen erhärtet.

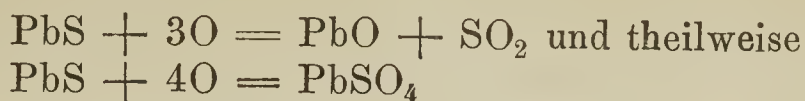
Blei.

Vorkommen. Sehr selten gediegen, häufig als *Bleiglanz* (PbS), wenig als *Bournonit* ($\text{Cu}_6\text{Sb}_2\text{S}_6$ 2 $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$), seltener als *Weissbleierz* (*Cerussit*, PbCO_3), *Grünbleierz* (*Pyromorphit*, *Bleiphosphat*, $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{PbCl}_2$), als *Mimetesit*, $3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$, *Vitriolbleierz* (*Anglesit*, PbSO_4), *Gelbbleierz* (PbMoO_4) und *Rothbleierz* (PbCrO_4).

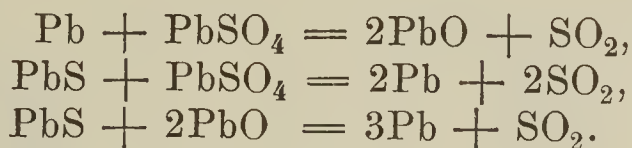
Gewinnung. Das wichtigste Bleierz, der *Bleiglanz*, wird bei der sog. *Nassschlagsarbeit* mit Eisen oder Eisenerzen u. dgl. geschmolzen:



Bleiglanzhaltige Erze werden meist zunächst in langen Flammöfen, sog. Fort-
 ulungsöfen geröstet:



Das Röstproduct wird in Schachtöfen mit Koks verschmolzen oder beim Röst-
 eonsprocess¹⁾ mit Bleiglanz umgesetzt:



In Altenau werden z. B. oberharzer Bleierzschliege mit 54 bis
 60 Proc. Blei, 0,8 Proc. Silber, 0,90 Proc. Kupfer, 7 bis 8 Proc. Zink und 14 bis
 16 Proc. Kieselsäure in einem einherdigen Flammofen ge-
 schmolzen. Zum Schmelzen des Röstgutes werden 2förmige
 Schachtöfen (Fig. 219 und 220) verwendet, deren
 Hals von den Formen *a* ab 4 m in einer Weite von
 1 m aufsteigt und dann in einen 1 m hohen schmied-
 eisernen Aufsatz endet, welcher sich oben bis zu 1,5 m

Bis 1 m über der Form ist dem Schachte zur
 Vermeidung einer Rast eine geringe
 Neigung gegeben, mit welcher
 der Hals des Ofens parallel
 zum schmiedeisernen Was-
 serparat *e*, welcher die
 Innere Mauer des Ofens
 umgibt, schützt
 gegen die Einwirkung der
 Schmelzmasse selbst zu
 schmelzend einzuwirken. —

In Alten bei Goslar haben
 Schachtöfen, ähnlich Fig. 223 (S. 258) und Fig. 224 (S. 261).

In Nordamerika²⁾ verwendet man vielfach länglich vierkantige Bleischmelzöfen
 (Fig. 221 und 222, S. 258) mit je 5 Düsen an jeder Längsseite. Oben seitlich führt
 ein Kanal zur Flugstaubkammer (J. 1894, 277; 1898, 196). Andere ziehen die
 Schmelzöfen vor (J. 1898, 197).

Der Schmelzofen der Germania-Bleiwerke zu Salt Lake City (Fig. 223) hat einen
 Inhalt von 2 cbm, der Gesamtinhalt ist 51,8 cbm, der Abstand von der Mitte der
 Beschickungshöhe 6 m. Die Ofenmündung war früher offen. Statt
 wurde eine Haube angebracht, bestehend aus 4 Wänden mit einem gewölbten
 Aufsatz, welche die ganze Oeffnung des Ofens verschliesst. Die Mauern sind bedeckt mit
 Eisenschmelzplatten und auf jeder Seite hängt eine Reihe von Beschickungsthüren mit an-
 gefestigten Gegengewichten. In der Mitte der Wölbung befindet sich ein Stahl-
 schornstein von 1,6 m Durchmesser, welcher zunächst in die Höhe steigt und dann sich
 zur Flugstaubkammer niedersenkt. Je höher die Erhebung ist, um so weniger Flug-
 staub es.

Fig. 219.

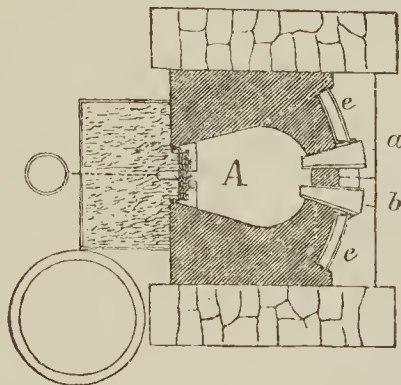
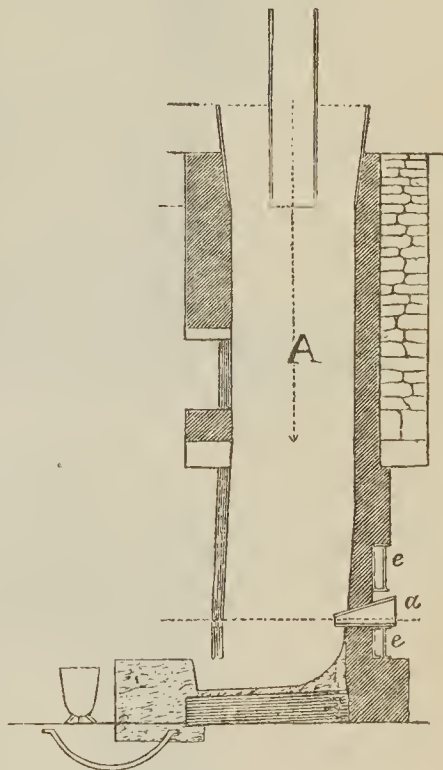


Fig. 220.



¹⁾ J. 1894, 275; 1898, 198. Berechnung der Schachtofenbeschickung J. 1895, 233.

²⁾ J. 1894, 272 u. 275; 1897, 196 u. 238. Hofmann: Metallurgy of Lead (New-
 York).

In Altenau werden 4 t Röstgut mit 1 t rohem Schliege gattirt und Schmelzgut je nach dem Gehalte an Kieselsäure und Zink mit 1 bis 1,25 t Puddel, 1 bis 1,25 t Oker'schen Extractionsrückständen und 0,75 bis 1,5 t Kalk, in schnitt mit 3,25 bis 3,5 t der genannten basischen Zuschläge beschickt. Das

Fig. 221.

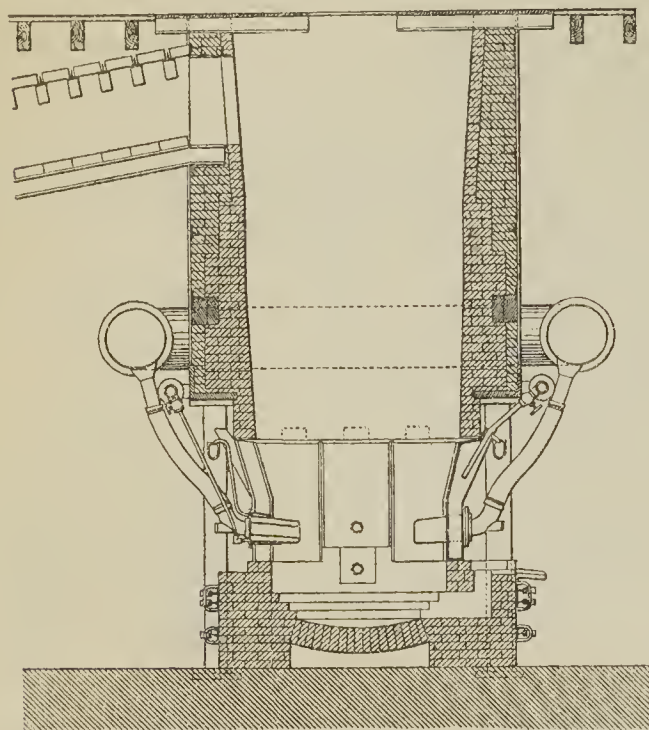


Fig. 223.

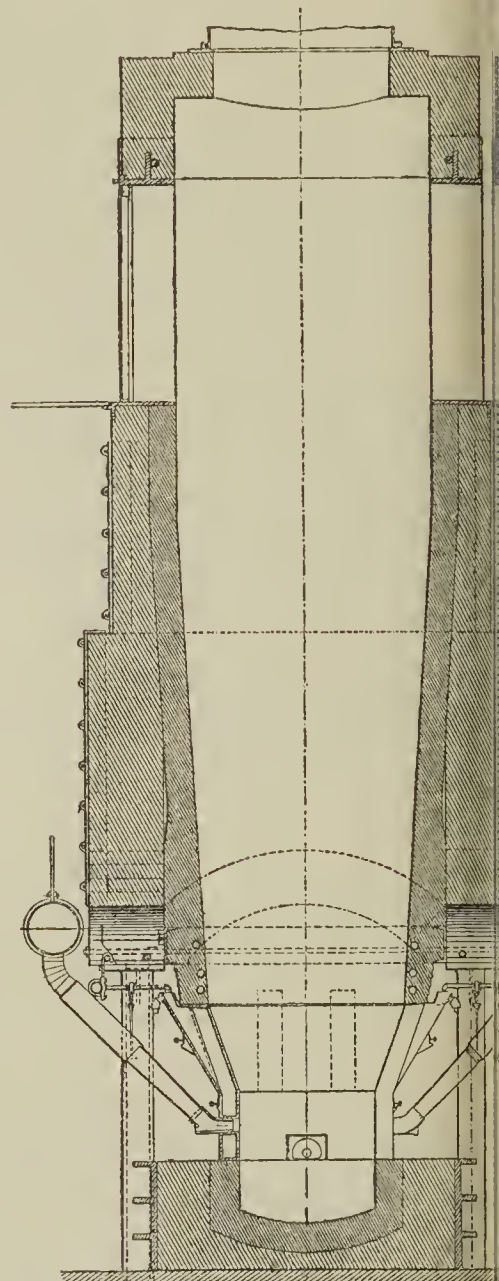
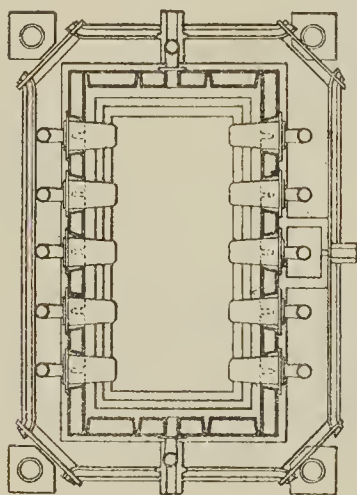


Fig. 222.



noch Schlacken von derselben Arbeit nach Bedürfniss. Aus einer solchen werden 32 bis 34 Gichten mit je 50 k Koks gemacht und werden 60 solcher G 24 Stunden durchgesetzt, bei einer Windpressung von 14 bis 20 mm Quecksill im 1. Quartal 1882 abgesetzte Schlacke ¹⁾ enthielt:

Kieselsäure	30,32	Zinkoxyd	7,27
Baryumsulfat	0,19	Manganoxydul	1,66
Blei	1,13	Kobalt und Nickel	Spur
Kupfer	0,18	Kalk	16,15
Silber	0,0007	Kali	0,67
Antimon	0,09	Natron	0,61
Eisenoxydul	35,72	Schwefel	1,47
Thonerde	3,20	Phosphorsäure	2,04

1) Krystallisirte Bleischlacke (J. 1893, 318).

Metallgehalt der Schlacke höher, so ist dies ein Zeichen, dass zur Zerlegung des kieseligen noch Basen fehlen. Bilden sich im Sumpfe des Ofens Ausscheidungen, wobei der Schlacke meist unter den Durchschnitt herabgeht, so deutet dies auf einen Ueberbasischen Zuschlägen. Die den Schmelzgang hindernde Einwirkung des Zinkgehaltes muss neben der Verminderung des Kalk- und Erhöhung des Eisengehaltes in der Schlacke noch durch Vorschläge von Schlacken aus der nämlichen Arbeit beglichen

Die Rammelsberger Bleierze mit nur 12 Proc. Blei, 18 Proc. Zink, 5 Proc. Kupfer und 13 bis 16 Proc. Schwefel werden auf der Julius- und der Mittelte bei Goslar verarbeitet. Die nach Grössenstufen getrennt gehaltenen Erze werden einer mehrfachen Röstung unterworfen; die erste derselben findet im sehr grossen Haufen (von 11,5 qm Grundfläche, 4 qm Oberfläche, 4,5 m hoher schrägen Seitenfläche, etwa 2 m senkrechter Höhe) statt; durch dichte Lagerung der etwa 400 t Roherz jeden Haufens, wobei grobe Stücke zum unteren Theile der Mitte, immer kleinere nach oben und aussen hin genommen, die Decke aber oben liegt und die Aussenseiten von einer starken Lage von Röstklein aus früheren Röstungen gebildet werden, sucht man den Röstprocess zu verlangsamen und eine weitgehende Sulfatbildung zu erreichen. Ein derartiger Rösthaufen verharret, durch sein unter 36 Stunden abbrennendes Holzbett entzündet, 8 bis 9 Monate in Glut, wobei er bis 4. Woche an und bis zum Ende des 3. Monats regulinischer Schwefel an der Oberfläche ausscheidet, der aus hierzu eingestampften Vertiefungen gesammelt wird; danach kommt freie schweflige Säure fast gar nicht mehr zur Entwicklung, sondern bilden sich nur noch Sulfate im Rösthaufen selbst. Dieser ersten folgen zwei Röstungen unter Schuppen und von 2 und von 3 Monaten Dauer, so dass der Röstprocess einschliesslich der Umarbeitung der Haufen etwa 15 Monate in Anspruch verlangt. Beim Umarbeiten wird aber schon das Röstklein ausgehalten und, die Stückerze weiter geröstet werden, mit Wasser ausgelaugt, wobei das

aus der Röstendecke	50 bis 60 Proc. Zinksulfat
aus dem Innern des 1. Feuers über	20 " 25 " "
des 2. Feuers etwa	15 " "
des 3. Feuers etwa	12 " "

Die Haufen der Nachröstungen erhalten keine Decke von Klein). Diese Auslaugung geschah früher in Kästen, seit 1888 in rotirenden eisernen Trommeln. Die Erze werden darauf 20 bis 24 Stunden lang in einer Temperatur von 80 bis 85° C. und auf diese Weise von Eisen ziemlich befreit, das sich als basisches Sulfat ausscheidet. Die durch längere Ruhe geklärte Lauge wird darnach bis zur Gaare verdunstet und in flache Krystallisationsgefässe abgelassen. Der aus ihnen abgeschiedene, basische Zinkvitriol wird zumeist an Weissfarbenfabriken verkauft und ausserdem 250 t jährlich durch Einsmelzen im Krystallwasser calcinirter Vitriol dem Abfall übergeben. Ersterer hat einen mittleren Bestand von ZnO 27,00, MnO 0,50, FeO 0,05, CdO bis zu 0,05, CoO bis 0,01, SO₃ 27,95 und Wasser 44,00 Proc. (99,56).

Die ausgelaugte und in Flammöfen getrocknete Röstklein wird hierauf zusammen mit der bei der Röstung unzerfallen gebliebenen Stückerzen auf Werkblei verarbeitet; da letztere reicher an Schwerspath zu sein pflegen, kann man ihren Blei-gehalt selten mehr als 8 Proc. schätzen, während der des Röstkleins 14 bis 15 Proc. beträgt. Beide mengt man deshalb so zusammen, dass das Röstklein etwas mehr als die Hälfte beträgt, gibt als Zuschlag 20 bis 30 Proc. der eigenen und etwa 25 Proc. des Röstkleins. In der Verarbeitung der eisenreicheren kupferhaltigen Erze in Oker. Die dabei entstehende Schlacke, deren sehr basische Natur das im gerösteten Erz

immer noch reichlich enthaltene Zink entfernen und unschädlich machen, wenn man den gefundenen Schwefelgehalt der Gegenwart von etwa 20 Proc. Sulfiden zuschreibt, als eine Singulo-Silicat-Schlacke, in der sich die Sauerstoffe der Basen zu denjenigen der Kieselsäure und Thonerde fast genau wie 1:1 aufgefasst. Sie besteht nämlich aus SiO_2 12,87 Proc., Al_2O_3 3,12, BaO 23,2,10, MgO 0,42, FeO 20,64, ZnO 26,00, PbO 0,50, CuO 0,87, MnO 1,6,40 Proc.

Die Schmelzung findet in Hochöfen von 6 m Höhe, 1,05 m Durchmesser der Formebene, 1,40 m Durchmesser in etwa 1,25 m über den Formen um Durchmesser an der Gicht statt; der Wind wird durch 5 gleichmässig im Umkreise theilte Formen unter 30 bis 32 mm hohem Quecksilberdruck zugeführt. Durchlich vermag solch ein Ofen nicht mehr als 10 t geröstetes Erz bez. 14 bis 15 t Beschickung während 24 Stunden zu verarbeiten, bei einem Ausbringen von 13 Proc. des Erzes an Werkblei und einem Verbrande von etwa 22 Proc. des Erzes etwa 15 Proc. der Beschickung an Koks. Die Ofengase werden durch die in den Flugstaubkanäle eingelegten Zughindernisse vom Staub befreit; die in der Gichten sich ablagernden feinen Erztheilchen werden zum Theil direct in die Schmelzöfen zugeführt, zum Theil aber mit zum Bedecken der Rösthaufen, wobei der Zinkgehalt als Sulfat gewonnen wird; der in grösserer Entfernung von den Oefen abgelagerte Flugstaub aber stellt sich grösstentheils als fast reines Zinksulfat dar und wird mit Salzsäure zu Zinkvitriol umgesetzt, während der grösstentheils aus Bleisulfat bestehende unlösliche Rückstand den Schmelzungen beigegeben wird.

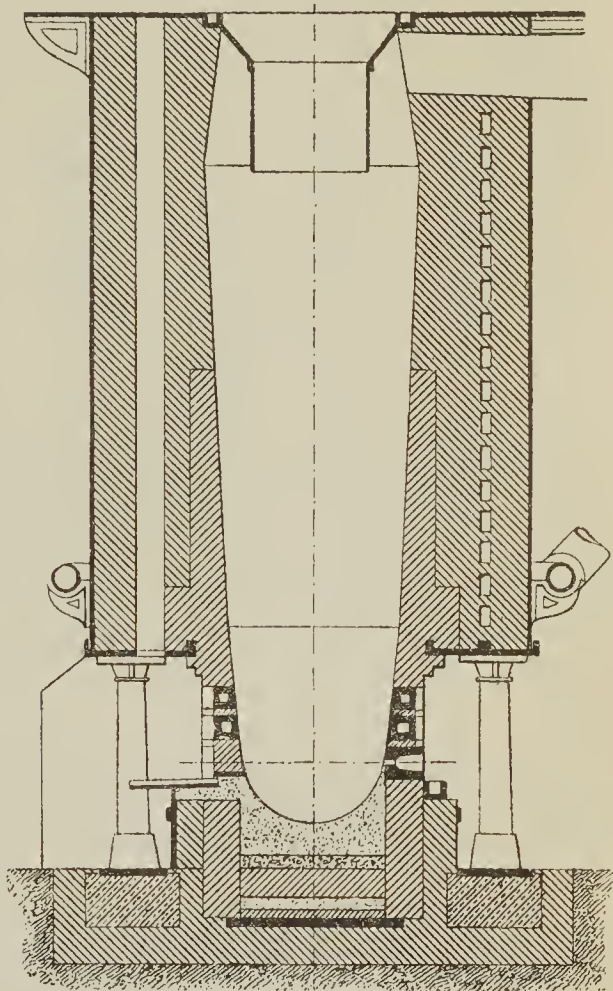
Die beiden Rohbleihütten haben zusammen 17 Hochöfen, von denen immer 10 im Betriebe die übrigen in durch die reichlichen Zinkansätze während der 6- bis 7wöchentlichen dauer benöthigter Reinigung oder in Reserve sind. Von den 3 Erzlaugereien mit zum Zinkvitriolsiedereien besitzt jede 10 Laugetrommeln, die erforderlichen Klärbecken und Abpfannen, welche letztere, um der Verunreinigung durch fremde, insbesondere Eisensalze zu beugen, aus auf Eisenplatten ruhendem Walzblei hergestellt sind. Mit einer Betriebskraft von 3 zusammen 80 Pf. besitzenden Turbinen und 5 zusammen 166 Pf. erzielenden Dampfmaschinen und einer Belegschaft von fast 450 Köpfen gewinnen die Hütten jährlich aus 33 bis 35 t Erzen 4000 bis 4200 t Werkblei, 3000 bis 3300 t Zinkvitriol in Krystallen und 200 t calcinirten Zinkvitriol (J. 1895).

In Mechernich geschieht das Rösten der Bleierze in 18 doppelsöhligen Schaufelungsöfen mit beiderseitigen Arbeitsöffnungen und Schienengeleisen mit fahrbarer an beiden Längsseiten der Oefen behufs möglichen Arbeitens auf der oberen Herdsohle. Der Ofen ist 15 m lang und 4 m breit und beträgt die ganze nutzbare Röstlänge 24 m und 3,1 m bei 50 bis 55 t Erz-Fassungsraum und 8 bis 10 t Production von Röstgut in 24 Stunden, dass die Erzpost 5 bis 6 Tage in dem beständig gefüllt gehaltenen Ofen verweilt, unter fortwährendem Aufrühren der Feuerbrücke allmählich nähert. Die in den Schaufelungen letzterer herabgeschmolzene zähflüssige Masse wird von 6 zu 6 Stunden in eine auf den zusammengelegten Schienen vor dem Ofen gebildete Form abgelassen und nach dem Zerschlagen.

Das Schmelzen geschieht in 9 als achtförmige Tiegelöfen zugestellten Schachteln von 7 m Höhe und 4,8 m Länge; im Gestell haben sich Kohlenstoffsteine bewährt (J. 1893, 2. Aufl.). Zum Ablassen des Bleies dienen zwei Stichkanäle, Schlackenstich 40 cm unterhalb des Formmessers; eiserne in Laufkarren hängende Töpfe dienen zur Aufnahme der Schlacke, dieselbe aus einem grösseren, mitgerissenen Bleistein zurückhaltenden Topfe in einen kleineren überläuft. Die Beschickungsmassen werden schichtenweise mit Kippwagen aufgegeben, mit Ausnahme des Kalksteins mittels Kolbenaufzuges auf den Gichtboden gehoben. Die Beschickung besteht aus 100 Th. Röstgut, 5 Ofenbruch, 35 Eisenfrischschlacken, Spatheisenstein, 45 Kalkstein, 10 eigenen Bleischlacken und 25 Koks. Von den 9 Oefen sind durchgängig nur 4 im Betriebe, welche zusammen 282 t Beschickung in 24 Stunden und 73 t Werkblei in 24 Stunden liefern. Hält die täglich mit Borax, Soda und Weinstein im eisernen Tiegel probirte Schlacke über 0,7 Proc. Blei, so geht sie in die Schmelzen zurück.

ribram werden die gerösteten Erze in Rundöfen verschmolzen. Das 1,5 m hohe Gefäß ist aus gusseisernen, von Wasser durchflossenen Kästen zusammengesetzt. Der Wind wird durch 3 cm weite Düsen eingeführt (Fig. 224). Die Schlacke fließt in eine Rinne abgelaufen; das Blei tritt in einen gemauerten Tiegel, aus dem es durch einen in der Hüttensohle sich befindlichen Tiegel abgelaufen wird (Arent'scher Stich). Der Ofenschacht wird in einem Schichtmantel, auf einer gusseisernen Platte, auf 6 gusseisernen Säulen getragen wird, erweitert sich oben auf 2,2 m und besteht nur in seinem unteren Theile, aus feuerfesten, im oberen Theile aber, aus gewöhnlichen Ziegeln aufgeführt. Im Schachtmauerwerke sind die Fenster frei gelassen. — In dem über dem Ofen befindlichen Theile des Schachtes befindet sich ein Ausguss, der mit einer über das Gefäß hängenden Esse in Verbindung steht und den Dampf, den beim Stechen sich entwickelnden Gasen abzusaugen. Die Gichtgase werden durch ein Rohr in wagrechte Flugstaubkammern geleitet. Die Windpressung an den Oefen beträgt 100 mm Quecksilber.

Fig. 224.



Erzschmelzen bez. zu der sogen. ordinararbeit wird das geröstete Erz mit den Schlacken gemengt, indem man diese schichtenweise in bestimmter Reihenfolge mit Schubkarren aufläuft: Blei, Schlacke, eigene Arbeit, ungeröstete Ofenkrätze, Ofenkrätze, Gusseisen, Herd, Glätte, Abstrich, Abfälle vom Treiben, Abstrich vom Pattinsoniren, Abstrich vom Umschmelzen der Weichbleie, Tiegelabstrich vom Saigern, Abstrich und Schlacke, Raffiniren, arme Krätze, Kalkstein, Erz, Bleistein, Eisenfrischschlacke, Kalkspath, Schwefelkiesabbrände, alte Haldenschlacke und der Rest der Schlacken von der Vor- und Nachbereitung; es kommen beispielsweise bei 40 t Schlacken 25 t in die unterste und 15 t in die obere Lage. Die Beschickung ist meist folgende:

100	hk	Erz,
100	„	eigene Bleischlacke,
20	„	alte Haldenschlacke,
5	„	Krätze vom Ofenaushauen,
5	„	geröstete Krätze,
1	„	arme „
10	„	Bleistein,
2	„	Abstrich vom Treiben,
4	„	„ „ Pattinsoniren
1	„	„ „ Weichbleiumschmelzen,
1	„	Tiegelabstrich vom Saigern,
14	„	reiche Glätte vom Treiben,
6	„	Herd, „ „
1	„	Herdabfälle, „ „
3	„	Gusseisen,
4	„	Kiesabbrände,
12	„	Kalkstein,
2	„	Kalkspath,
15	„	Eisenfrischschlacke,

306 hk

Die gesammte Beschickung, zu welcher noch der Spurherd vom Treiben, der Herd vom Feinbrennen zu rechnen sind, die aber wegen ihres bedeutenden Haltes an metallischem Silber unter Controle direct gegichtet werden, muss auf die Gicht gefördert werden. Der normale Satz beträgt 13 hk Beschickung, 150 k Koks und 4 hl Holzkohle, oder 120 k 6 hl Holzkohle; normal werden 24 Sätze in 24 Stunden gemacht. Gearbeitet wird in armen Schlacken.

Als Producte des Schmelzens erhält man: Werkblei, Bleistein, Schlacke und Ausblasen des Ofens nach vollendeter Ofenreise, welche bis zu 4 Monaten dauert, noch Ofenkrätze, arme Krätze und Ofengestübe.

Das Werkblei, welches mit einem Durchschnittshalt von 0,468 Proc. Ag neben Bi, As, Sb, Cu, Fe, Ni, Zn, S auch über 0,1 Proc. Kupfer hält, kommt sämmtlich Saigern; nur ein geringer Theil kam im Laufe des Jahres ausnahmsweise direct zum Soniren und Abtreiben. Der Bleistein, mit durchschnittlich 0,118 Proc. Ag, 14 Proc. 1,8 Proc. Cu kommt zur Röstung in den Stadeln und wird dem Erzschnelzen zurückgegeben.

Die Schlacke, mit welcher auch der Bleistein fällt, wird in gusseiserne, nach kegelförmige Töpfe abgelassen und nach dem Ausklauben des Bleisteines geschlägelt; die Theile des Schlackenkegels werden auf Silber und Blei probirt und bei einem Bleihalt 2 Proc. und einem Silberhalte unter 0,0025 Proc. abgesetzt, sonst aber repetirt. Die Partien der Schlackenstücke werden stets zur Arbeit zurückgegeben. Die Schlacke findet noch Verwendung zur Anfertigung von Schlackenziegeln, die nach Bedarf erzeugt werden. Die Bleischlacke, wie sie aus dem Ofen erhalten wird, lässt sich nicht direct zu regulären Formen verarbeiten, da sie nach dem Erkalten zerfällt; man muss ihr Bindemittel beifügen, die um so besser sind, je scharfkantiger sie sind. Als solche kann man Ziegelstücke Schlacke u. dgl. gebrauchen. Für die bis jetzt erzeugten Ziegel wurden alte Haldenschlacken Bindemittel verwendet.

Der Flusstaub enthält 0,041 Proc. Silber, 35 Proc. Blei und nebst anderen Theilen 2 Proc. Cadmium. Dieser wird, wie überhaupt aller Flugstaub, in das rohe Erz gemischt. Die Ofenkrätze oder der Ofenbruch, welche man nach dem Aushauen des Ofens erhält, hat 0,078 Proc. Silber und 36 Proc. Blei bei einem Zinkgehalt bis zu 23 Proc. und Eisenhalt von durchschnittlich etwa 12 Proc. Sie wird, nachdem sie im Stadel in 2 Feuertagen geröstet wurde, wieder zum Schmelzen zurückgegeben. (J. 1890, 385.)

Der Röstsaigerungsprocess wird besonders in England in Flammöfen ausgearbeitet. Gewöhnlich werden jedesmal 800 k Bleischliche eingetragen und in einer Zeit von 6 bis 7 Stunden verarbeitet. Der Aufwand an Steinkohle beträgt ungefähr die Hälfte der Erze. Das Erz wird gleichmässig über den Herd ausgebreitet, dann verschliesst man die Thüren des Ofens, bis dieser allmählich sich erwärmt. Nach 2 Stunden öffnet man wieder, bis der Rauch verschwunden ist, schliesst aufs Neue und gibt ein starkes Feuer. Später werden die Thüren zum zweiten Male geöffnet und das Erz abwechselnd durch die eine und die andere Öffnung des Ofens umgerührt. Die Masse wird nun teigig und das Blei rinnt von allen Seiten zusammen. Man setzt die Arbeit des Umrührens etwa eine Stunde lang fort und dann fängt die Masse an, einen fast flüssigen Zustand überzugehen. Diese Neigung zum Flüssigwerden befördert man durch Zusätze von Flussspath. Sobald sie vollkommen dünnflüssig ist, lässt man die Schlacke abfliessen und bringt sie durch Begiessen mit Wasser zum Erstarren. Man erhält eine weisse Schlacke; sie enthält oft bis zu 22 Proc. schwefelsaures Blei. Durch die mittlere Öffnung wird dann Steinkohlenklein geworfen, um die auf dem Metalle zurückgebliebene zähflüssige noch reichhaltige Schlacke zum Erstarren zu bringen. Zuletzt wird die Stichöffnung aufgemacht und das Blei in den Stichtiegel abgestochen. (Vgl. J. 1888, 338; 1898, 198.)

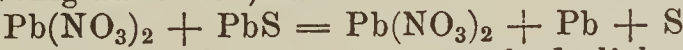
Flugstaub¹⁾. Der Absatz von Flugstaub ist abhängig von der Temperatur und der Grösse der Wandflächen. Dementsprechend nimmt die Ablagerung in den oberen Theilen rascher ab als in den unteren. Der Gehalt des Flugstaubes an Silber, Zinn und Antimon ist am grössten in der Nähe des Ofens und nimmt mit der Länge der Kanäle ab. Von 1000 g abgenommene Proben enthielten 60,5 bis 67 Proc. Blei, 3,2 bis 4,2 Proc. Zinn, 0,003 Proc. Silber, 14,1 bis 14,8 Proc. Schwefelsäure, 5,4 bis 6,2 Proc. Schwefel, 1 bis 2,1 Proc. Eisenox. Thonerde, 5,8 bis 8 Proc. Kohle, 0,3 bis 0,4 Proc. Antimon, 0,16 bis 0,24 Proc. Arsen u. bis 4,1 Proc. Kalk. Es hat sich ferner gezeigt, dass die in den Rauchkanälen als Flugstaub abgelagernden Metallmengen in gleichem Verhältniss stehen zur Quadratfläche der Kanalwand. Man empfiehlt daher parallel der Zugrichtung in den Flugstaubkammern Bleche u. dgl. aufzuhängen. Schüssler will statt dessen Kühlröhren, Walker Elektricität anwenden; letzteres Verfahren hat sich nicht bewährt.

1) J. 1884, 224; 1885, 143; 1886, 176 und 180; 1887, 414; 1888, 336.

Werkblei. Das gewonnene Werkblei enthält Silber, Kupfer, Antimon u. s. w. Um das demselben abzuscheiden, unterwirft man das Werkblei der Entsilberung (S. 266). Die Treibprocess entstandene Bleiglätte wird entweder als solche verwerthet oder zu einem Blei reducirt. Die Zusammensetzung verschiedener Freiburger Bleisorten ergibt nachstehenden Analysen von Reich.

	Rohes Werkblei	Raffinirtes Blei	Hartblei	Antimonblei	
				Muldener Hütte	Halsbr. Hütte
.	97,72	99,28	87,60	90,76	87,60
.	1,36	0,16	7,90	1,28	0,40
.	0,72	Spur	2,80	7,31	11,60
.	0,07	0,05	Spur	0,13	Spur
.	0,25	0,25	0,40	0,35	Spur
.	0,49	0,53	—	—	—

Elektrische Bleigewinnung¹⁾. Das Verfahren von Blas und Miest gründet sich auf die Annahme, dass die natürlichen Schwefelverbindungen den elektrischen Strom leiten²⁾, wenn sie einer Anwendung von Wärme zu Platten gepresst werden. Zu diesem Zwecke werden Zinkbleiglanz u. dgl. bis auf etwa 5 mm Korngrösse zerkleinert, in Metallformen unter einem Druck von 100 Atm. zu Platten gepresst, in einem Ofen auf etwa 600° erhitzt, nach dem Herausnehmen nochmals gepresst und nun rasch abgekühlt, um das Entleeren zu erleichtern. Die so erhaltenen Platten von Bleiglanz werden dann als Anoden in ein Bad von Bleinitrat gehängt. Die Arbeit ist hier wenig zu leisten, da nach



an den negativen Pole zur Zerlegung des Bleinitrates erforderliche Arbeit am positiven wieder gewonnen werden wird, so dass nur die zur Zerlegung des Schwefelbleies, somit für 1 k Blei 207 = 89 w entsprechende chemische Arbeit erforderlich ist. Rechnet man wegen der Wanderung der Ionen u. dgl. aber auch nur 30 Proc. Ausnutzung der Maschinenleistung würde man für 1 Pf. stündlich 2 k Blei und die entsprechende Menge Schwefel erhalten. Die Anwendung hat das Verfahren noch nicht gefunden. Dasselbe gilt von dem Verfahren von Lorenz (J. 1895), welcher geschmolzenes Chlorblei elektrolytisch zerlegen will; vgl. Hornig (J. 1896).

Die Raffinirung des Bleies durch Elektrolyse nach Keith wurde von der Metal Refining Company in Newyork eingeführt. In jeden der 30 1 m hohen und 1 m weiten Bottiche tauchen als Kathoden 13 aus dünnem Messingblech hergestellte Cylinder, die in einander concentrisch angeordnet, so dass sie 0,61 bis 1,83 m Durchmesser haben, auf einander aufsteigen. Das in einem Flammofen geschmolzene Rohblei wird auf einem runden drehbaren Gestelle in 12 Formen gegossen, welche 61 cm lange, 15 cm breite und 3 mm dicke Platten für die Anoden liefern. Die Lösung von schwefelsaurem Blei und essigsäurem Blei wird durch unter den Bottichen liegende hölzerne Röhren von unten ununterbrochen in die Bottiche eingepresst, während sie oben wieder abfließt, um in einem Behälter mit Wasser zu erkalten auf etwa 38° erwärmt und dann den Bottichen wieder zugeführt zu werden, so dass sie sich in einem fortwährenden Kreisläufe befindet. Das in den die Anoden umgebenden Flüssigkeiten Mousselinsäcken mit Arsen, Antimon u. dgl. zurückbleibende Silber wird mit Salzsäure und Soda geschmolzen. Das Blei hatte vor und nach dieser Behandlung folgende Zusammensetzung:

J. 1879, 252; 1882, 155; 1883, 189 u. 1304; 1884, 181, 1324.
Nach Hittorf sind die Schwefelmetalle, welche aus ihren Lösungen schwarz gefällt werden, in natürlichem Zustande gute Leiter; die sogen. Blenden leiten nicht. Nach Versuchen von P. B. van der P. sind von den Erzen gute Leiter: Zinnstein, Silberglaserz, Rothgiltigerz, Bleiglanz, Buntkupfererz, Kupferkies, die schwefelhaltigen Kobalt- und Nickelerze, Schwefelblei, Silberblei oder schlecht leiten: Grauspiessglaserz, Zinnkies, Weissbleierz, Rothkupfererz, Silberblei, Lasur, Fahlerze, Zinkblende, Galmei. Gute Leiter können direct als Anoden verwendet werden, die schlecht oder gar nicht leitenden Erze werden nur durch secundäre Proben gelöst.

	Rohblei	Raffinirt
Blei	96,36	99,9
Silber	0,554	0,00007
Kupfer	0,315	0
Antimon	1,070	Spur
Arsen	1,22	Spur
Zink und Eisen	0,489	0

Unter Aufwand von 12 Pf. werden in 48 Holzkästen mit je 50 etwa 16 k schweren in 24 Stunden 10 t Blei raffinirt, somit, wenn 1 Pf. stündlich 1,75 k Kohlen erfordert Blei 67,1 k Kohle. (Vgl. S. 281.)

Eigenschaften. Das Blei hat eine eigenthümlich lichtgraue Farbe und zeigt Bruchfläche ein gleichartiges geschmolzenes Ansehen, doch erhält man es bei gewissen mechanischen Arbeiten krystallisirt in Formen des Tesseralsystems (Verbindung von Würfeln und Oktaëder), so z. B. beim Pattinsoniren. Das Blei zeichnet sich durch Weichheit und Duktilität aus, daher es einen ziemlich hohen Grad von Dehnbarkeit, aber nur geringe Festigkeit besitzt. Frisch geschnitten zeigt es Glanz, der aber an der Luft sich bald verliert. An den Händen, auf Papier und auf leinenen Zeugen färbt es stark ab. Das spec. Gew. des raffinirten und pattinsonirten Bleies = 11,370, das des gegossenen 11,352 und des geschweißten 11,358. Das Blei gehört zu den leichtflüssigen Metallen (S. 156), es erstarrt ruhig und bildet eine glatte Oberfläche. Bis fast zum Schmelzpunkt erhitzt, wird es spröde und bricht beim Hämmern in Stücke. Erwärmtes Blei lässt sich zu Röhren pressen.

Anwendung. Man benutzt es in der Form von gewalzten Platten, zu Pfannen, zu Schwefelsäure, Vitriol und Alaun, zu Bleikammern der Schwefelsäurefabriken, ferner zu Gas- und Gasleitungsröhren, Retorten, zu Legirungen, bei hüttenmännischen Processen zur Gewinnung einiger Metalle, wie des Silbers und Goldes, zur Darstellung des Bleizuckers, der Mennige, des Bleiweisses und anderer Bleipräparate.

Zur Herstellung von Flintenschrot versetzt man das Blei mit 0,3 bis 0,8 Proc. Zinn und lässt es, geschmolzen, durch ein Sieb aus grosser Höhe in Wasser fallen, welches Schwefelnatrium enthält, um durch Bildung eines dünnen Ueberzugs von Schwefelblei die Oxydation der Schrotkörner an der Luft zu verhindern.

Von den Legirungen des Bleies sind zu erwähnen das Schnellloth der Kanonen (gleiche Theile Blei und Zinn), die Legirung zu Orgelpfeifen (96 Th. Blei und 4 Th. Zinn), das Zapfenlagermetall (*antifriction metal*; 4 Th. Zinn, 5½ Th. Blei und 1 Th. Antimon), das Hartblei (eine Legirung von Blei mit Antimon), die Legirung zu Schiffsnägeln (100 Th. Zinn, 2 Th. Blei, 1 Th. Antimon), das Calain der Chinesen, aus welchem die Folien zu den Futterkisten der Theekisten verfertigt werden (126 Th. Blei, 17,5 Th. Zinn, 1,25 Th. Kupfer und 1 Spur Zink); andere Legirungen zu Lettern und zu der Chemotypie siehe unter Antimon.

Statistik. Deutschland lieferte 1862 nur 35 390 t Blei, 1882 bereits 97 020 t, im Jahre 1897 aber 118 881 t Blockblei im Werthe von 29 Millionen Mark (J. 1898, 225 000 Mark). Die ganze Erde lieferte 1862 rund 224 000 t, 1882 schon 430 000 t Blei; dann (abgerundet):

Länder	1888	1890	1892	1894	1895	1896	1897
Deutschland	97 000	101 000	98 000	101 000	111 000	113 800	118 881
Spanien	129 200	140 300	153 300	159 300	154 000	165 000	170 000
Grossbritannien	50 000	48 500	42 800	39 700	45 500	57 200	60 000
Oesterreich	8 000	8 300	7 300	7 600	8 100	9 800	10 000
Ungarn	2 000	1 200	2 300	2 100	2 300	1 900	2 000
Italien	17 000	17 700	22 000	19 600	20 000	20 800	21 000
Belgien	11 000	9 600	10 100	13 500	14 700	15 300	16 000
Frankreich	6 500	4 600	8 800	8 800	7 600	8 200	8 500
Griechenland	14 500	14 200	14 400	12 700	17 000	13 200	14 000
Andere Länder Europas	2 000	2 000	2 500	4 000	4 000	4 000	4 000
Ver. Staaten von Nordamerika	138 200	129 300	166 200	146 400	142 700	158 600	165 000
Mexico	30 100	22 300	47 500	57 000	68 000	63 000	65 000
Canada	—	—	—	—	5 000	11 000	12 000
Australien	19 000	40 500	54 000	50 000	38 000	30 000	32 000
Zusammen	524 500	539 500	629 200	621 700	637 900	671 800	700 000

Innerhalb 35 Jahren hat sich demnach die Bleiproduction verdreifacht.

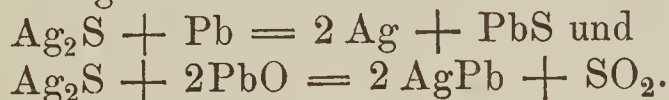
Silber.

Vorkommen. Das Silber ¹⁾ kommt in der Natur theils gediegen (meist goldhaltig), verbunden vor. Die am häufigsten vorkommenden Silbererze sind: Das Silbererz oder der Silberglanz, Ag_2S , das Dunkel-Rothgültigerz, Ag_3SbS_3 , das Rothgültigerz, Ag_3AsS_3 , der Miargyrit, $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$, das Sprödglasserz (Sb_2S_3), der Polybasit [$(\text{Ag}_2\text{S}, \text{Cu}_2\text{S})_9, \text{Sb}_2\text{S}_3$], und das Weissgültigerz ($\text{S}, \text{Cu}_2\text{S})_4, \text{Sb}_2\text{S}_3 + (\text{PbS}, \text{Ag}_2\text{S})_4, \text{Sb}_2\text{S}_3$]. Als Chlorsilber, Silberhornerz, AgCl_2 , findet das Silber im Staate Utah. Häufig kommt das Silber im Bleiglanz vor, dessen Silbergehalt gewöhnlich zwischen 0,01 bis 0,03 Proc. schwankt, zuweilen 0,5, selten 1 Proc. Auch im Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz mit 0,020 bis 1,1 Proc. Silbergehalt, in silberhaltigen Pyriten (aus deren Abbränden Silber und Kupfer gewonnen wird), in Zinkblenden und auch in Zinkblende, Galmei u. s. w.

Gewinnung. Nur sehr wenige Silbererze lohnen unmittelbares Schmelzen; das meiste Silber wird gewonnen durch:

1. Herstellung von silberhaltigem Blei und Ausscheidung aus demselben;
2. Amalgamation;
3. Ueberführen in lösliche Verbindungen und Fällen aus den erhaltenen wässerigen Lösungen.

Gewinnung des Silbers mittels Blei. Beim Schmelzen von Silber mit Blei wird Silber abgeschieden:



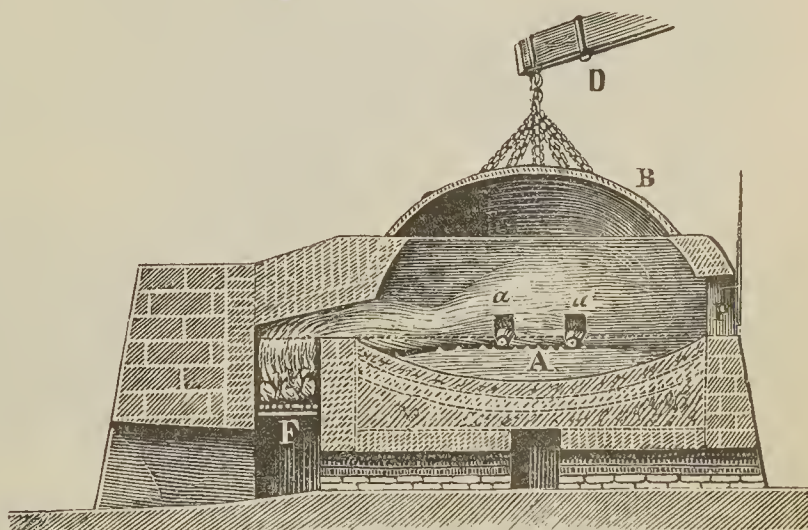
Man erhält silberhaltiges Blei, und einen Stein aus Schwefelblei, Schwefelkupfer, Kupfererze u. s. w. Für die Bleiarbeit werden eigentliche Silbererze, geröstete Kupfererze, silberhaltige Kupfer- und Bleierze in geröstetem oder ungeröstetem Zustand, gerösteter silberhaltiger Scherbenkobalt u. s. w. verwendet, indem die zu verarbeitenden Stoffe mit geschmolzenem Blei behandelt werden. Es entsteht ebenso beim Zugutemachen von silberhaltigem Bleiglanz (vgl. S. 257) silberhaltiges Blei.

Die Entsilberung des Werkbleies kann geschehen 1) auf dem Treibherde, 2) durch Pattinsoniren, 3) mittels Zink (Parkesiren) und 4) elektrolytisch.

Das Treiben (oder Abtreiben) auf Treibherden beruht darauf, dass das leicht oxydierbare Blei von den nicht oder nur schwer oxydirbaren Metallen durch einfache oxydierende Schmelzung abgeschieden wird, das entstehende Bleioxyd abfließt.

Der Treibherd ist ein runder Flammofen mit einer angebauten Schmelzwanne *F* (Fig. 225); der Herd *A* ist mit einem aus Blech gefertigten und inwendig mit einem festen Thon ausgeschlagenen Haube bedeckt, welche durch die Vorrichtung *D* aufsteigen und niedergelassen werden kann. In der Mitte befindet sich eine Vertiefung zum

Fig. 225.



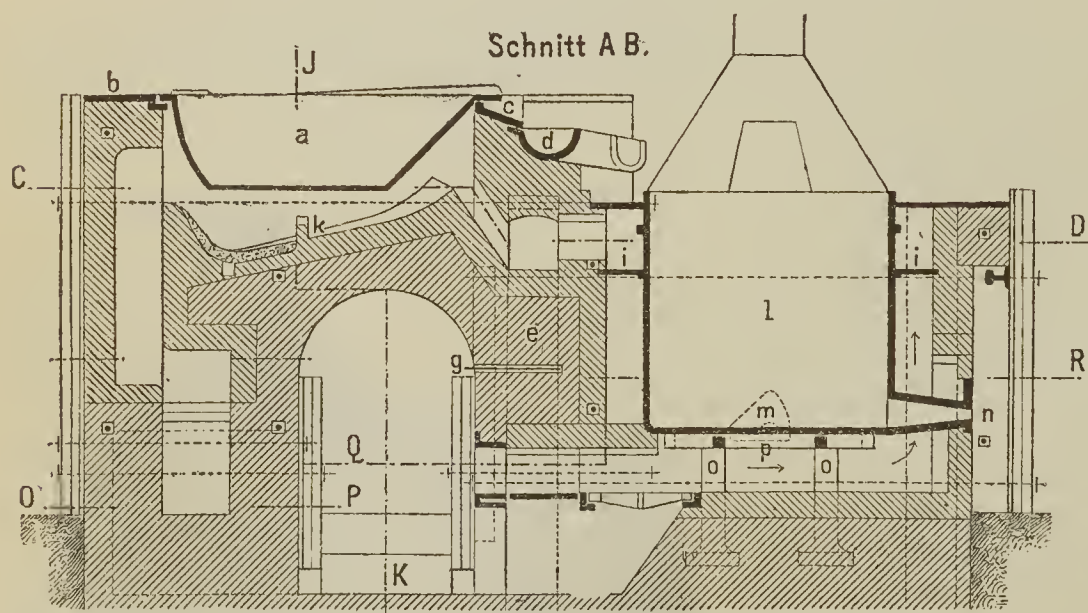
1) Silber soll im J. 1300 v. Chr. von Aëacus entdeckt sein. Plinius gibt folgende Probe: Legt man Silberstückchen auf eine glühende eiserne Schaufel, so hält das Silber, welches weiss bleibt. Minderwerthig ist das, welches röthliche, werthlos das, welches schwarze Farbe annimmt. Polirtes Silber wird dadurch erprobt, dass auf ihm die durch den Hauch hervorgebrachte Schweisswolke sofort verschwindet.

Ansammeln des Silbers. Die gebildete Glätte fliesst seitlich ab. Das Blechloch (S. 265) dient zum Eintragen der Herdmasse und der Werke. Die Formen des Gebläses sind bei *a*. Die Treibarbeit wird bei gesteigerter Temperatur so lange fortgesetzt, bis auf dem Herde zurückgebliebene Silber nur noch mit einer dünnen Schicht von Bleioxyd überzogen ist, die ebenso schnell zu verschwinden scheint, als sie entsteht. Das Entstehen und Verschwinden des Häutchens gibt sich durch ein Farbenspiel, das Blicken des Silbers zu erkennen. Sobald dieses wahrgenommen wird, hört man mit dem Feuern auf, kühlt das Bleisilber durch Besprengen mit Wasser und hebt es aus dem Ofen. Das abfliessende Bleioxyd erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen Masse von gelber oder brauner Farbe, Bleiglätte oder Silberglätte. (Vgl. S. 269.) Das Verfahren wird nur wenig angewendet.

Das Pattinsoniren. Das von Pattinson (1833) angegebene Verfahren gründet sich auf die Erscheinung, dass, wenn man eine hinreichende Menge von silberhaltigem Blei in einem eisernen Kessel einschmilzt und die flüssige Masse gleich nach dem Schmelzen sich abkühlen lässt, in derselben sich kleine Krystalle (Oktaëder) bilden, welche silberärmer an Silber sind als die ursprüngliche Legirung, während in dem flüssig gebliebenen Theile das Silber zurückbleibt. Schmilzt man diese Krystalle und verfährt auf dieselbe Art, so bilden sich von Neuem Krystalle, die abermals silberärmer sind als die flüssige Masse. Die ersten Anschüsse sind die silberärmsten, die späteren werden immer silberreicher. Das einer Reihe derartiger Trennungen unterworfenen Blei ist nach Beendigung der Arbeit in einen kleinen und reichen Theil, Reichblei (mit 0,5 bis 1,5 Proc. Silber) und einen grössern, sehr silberarmen Theil, Armblei (mit 0,001 bis 0,003 Proc. Silber) getrennt worden. Als Grenze, bis zu welcher die Anreicherung des Silbers im Blei durch das Pattinsoniren fortgesetzt werden kann, sind 2,5 Proc. Silber im Blei anzunehmen.

Auf der Hütte zu Pribram (S. 261) dienen zum Pattinsoniren nach dem Pattinson-Rozan-Verfahren unter Zuhilfenahme von Wasser zwei gusseiserne Pfannen *a* (Fig. 226 bis 229) von 7 t Fassungsraum, welche auf gusseisernen Rahmen *b* aufliegen, mittels eines Krahnes über den vorderen Rand des Rahmens gehoben und entleert werden können. Das Blei fliesst in gusseiserne Röhren

Fig. 226.



und aus diesen durch jedesmaligem Auswechseln vorgelegte Blei in den Kessel. Die Heizung der Pfanne geschieht derart, dass die Pfanne am Boden an den Seiten von der Flamme umspült wird, die Heizgase können weder direct durch den Kanal *e* abgeleitet werden, aber um den oberen Theil des Krystallisirkessels durch den Kanal *f* abgeleitet werden, wozu man

die Schieber *g*, *h* entsprechend zu stellen braucht. Dieser Theil des unteren Krystallisirkessels führenden Kanals ist von dem unteren Theile desselben durch einen aus einzelnen Segmenten zusammengestellten gusseisernen Ring *i* getrennt. Die Sohle unterhalb der Pfanne ist muldenförmig gemauert und auf der Sohle eine kleine in der Mitte offene Zwischenmauer *k* aufgeführt, welche die Pfanne besser an den Boden der Pfanne andrücken soll. Ein Theil der Sohle ist mit C

empft und führt von dessen tiefstem Punkte ein kleiner Kanal nach aussen, bei eintretender Bleilässigkeit der Pfanne das durchgehende Blei nicht in das Werk eindringt. Der 20 t fassende Krystallisirkessel *l* ist ebenfalls aus Gussdreiarinig; die zwei oberstehenden Arme *m* zum Auslassen des Inhaltes, der dritte ist zur Dampfeinleitung bestimmt. Der Kessel ruft auf einem von vier eiserne Füßen *o* gegen gusseisernen Kreuze die Heizung des Kessels eingerichtet, dass die re zuerst den Boden des Kessels bestreicht, nach ste sich wendet, dann Kessel nach oben zu t, durch eine Mauer- gestaut wird und in lothrechten Kanal *r*

Fig. 227.

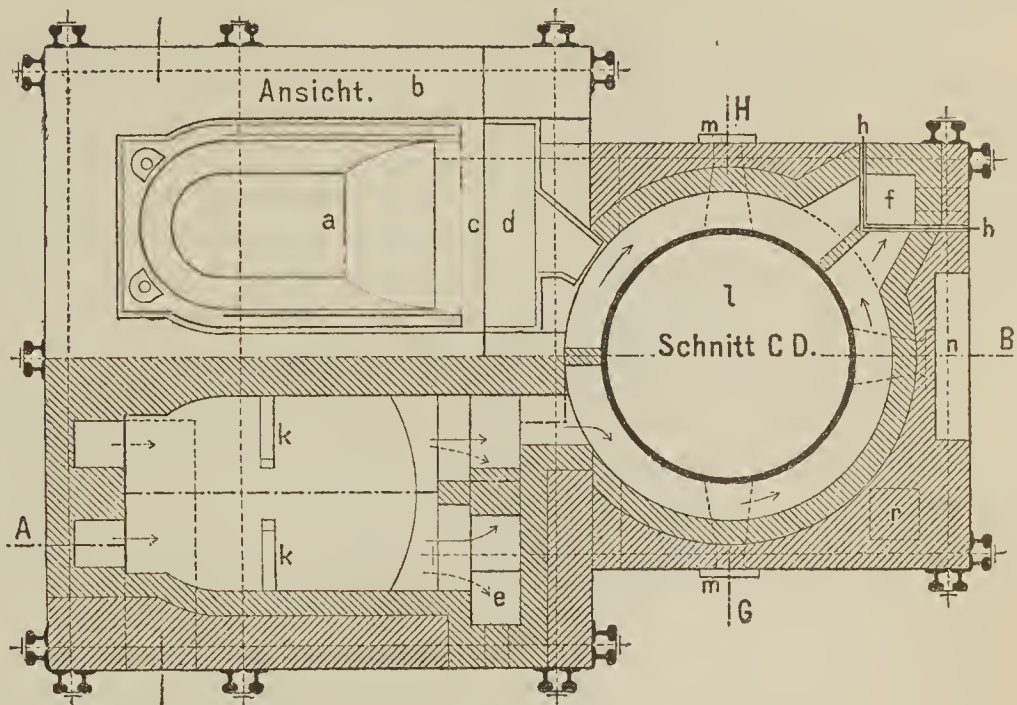
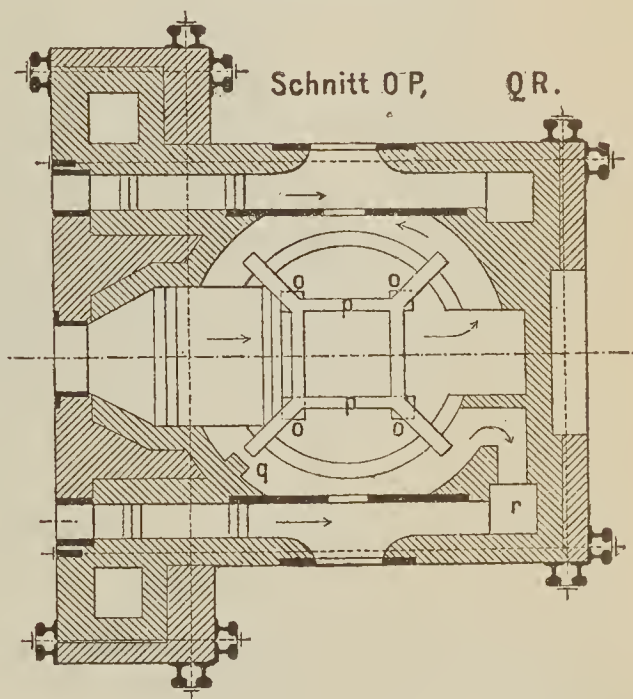
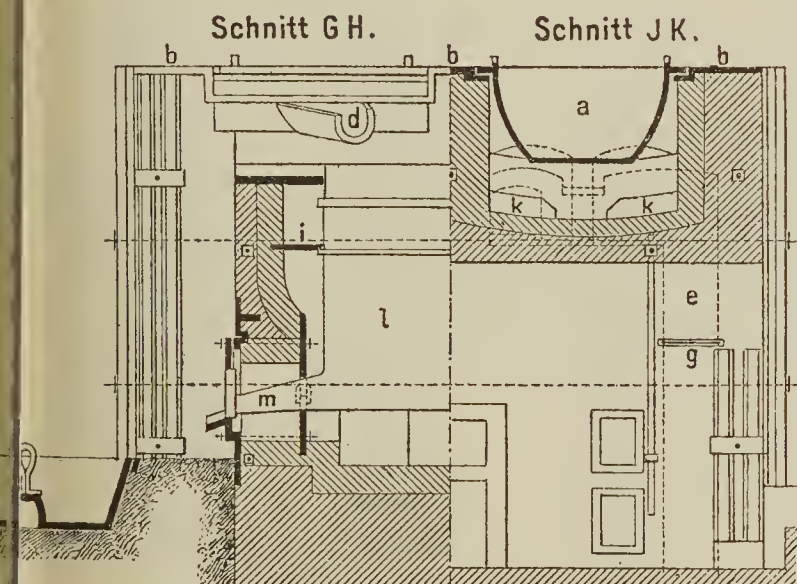


Fig. 228.

Fig. 229.



. Die Auslassarme des Kessels können auch geheizt werden, wozu die zwei Feuerungen dienen. In den Auslassarmen sind zum Zurückhalten der Krystalle eiserne Siebe angebracht, welche durch schmiedeiserne Stützen gehalten werden. In den Auslassarmen befinden sich je zwei gusseiserne, in die Hüttensohle eingesenkte Siebe (Fig. 228).

Nach dem Einschmelzen des Bleies wird der Kessel gefüllt, durch einige Minuten Dampf abgestellt, der Abstrich abgehoben, wieder Dampf gegeben und mit der Krystallisation an. Diese besteht darin, dass der Arbeiter bei zugemachter Haube, von der Bühne aus, Auf- und Zumachen des Hahnes im Wasserrohr, Wasser in den Kessel einspritzt lässt, Verlauf einiger Minuten, bei stetem Dampfzutritt und abgestelltem Wasserzfluss, die an Kesselrand und an die Haube geschleuderten Bleitheilchen in den Kessel zurückstösst, dann Wasser einspritzt, die Ränder zurückstösst, und in dieser Art weiter arbeitet, bis der Dampf, der bei richtig zusammengestellter Einströmung das Bleibad in ganz gleichmässiger

Wallung erhält, kaum mehr noch ein Aufwallen bewirkt, so dass man annehmen kann, des Kesselinhaltes in Krystallen sich abgeschieden haben und $\frac{1}{3}$ als Lauge geblieben ist. Abstellen des Dampfes wird die Lauge durch die Kesselarme, welche man gleich bei der Krystallisation zu heizen angefangen hat, dadurch, dass man die auf dem Kesselrostandene Glut auf die Kesselarmroste überträgt, in die vor dem Apparate befindlichen Schmelzpfanne abgelassen. In das flüssige Blei werden 2 schmiedeiserne Anker eingesenkt (Fig. 228). Die Stücke nach dem Erstarren mittels des Krahnes ausgehoben und zur weiteren Verarbeitung bewahrt.

Die im Kessel zurückgebliebenen Krystalle werden nun eingeschmolzen, wozu die Glut aus den Armfeuerungen auf den Kesselrost wieder überträgt, und nach dem Einschmelzen derselben, die mittlerweile in der Pfanne eingeschmolzenen zwei Stücke von entsprechender Größe in den Kessel eingelassen und die Krystallisation wieder begonnen. Durch fortgesetzte Krystallisationen erhält man in ein und demselben Apparate Reich- und Armblei. Die Füllung beträgt 19 t, vermindert sich aber in Fortsetzung der Arbeit durch den Abstrich, so dass man sie durchschnittlich mit 18 t annehmen kann, aus denen man 6 t Lauge bekommt. In zwei Stücke abgelassen wird, weshalb eine Füllung der Einschmelzpfanne, wenn zwei Stücke Armblei eingesetzt werden, stets aus zwei Stücken besteht.

Gearbeitet wird mit 11 Nummern, und zwar ist Nr. I dasjenige Blei, welches auf dem Kessel Nr. XI, das auf Reichblei krystallisiert wird. Auf jedem Apparate werden zu gleicher Zeit verschiedene Nummern in die Pfannen gebracht, so dass beispielsweise, wenn im Kessel Nr. I mit rund 0,5 Proc. Silber (Nr. XI) krystallisiert wird, welches eine Lauge mit rund 0,3 Proc. Silber (Nr. XII, Reichblei) und Krystalle mit rund 0,3 Proc. Silber (Nr. X) gibt, in der ersten Pfanne bereits zwei Stücke Nr. X eingeschmolzen sind, die nach dem Auslassen der Nr. XI in die Pfanne den Krystallen der Nr. X nachgefüllt werden; und in der zweiten Pfanne zwei Stücke von Nr. XII eingesetzt sind, die, bevor die Krystallisation der Nr. X vorüber ist, eingeschmolzen sind, zu den jetzt aus dieser Krystallisation sich ergebenden, im Kessel zurückbleibenden Krystallen zugegeben werden. Die Entsilberung oder Anreicherung ersieht man aus folgenden Zahlen.

	Erste Versuchs- reihe aus 125 Proben	zweite Versuchs- reihe aus 124 Proben	Durchschnitt aus den gesamten Proben	Jahres- durch- schnitt, abgerundet
Armblei	0,0014	0,0012	0,0013	0,0015
Nr. I	0,0026	0,0025	0,0025	0,003
„ II	0,0057	0,0059	0,0058	0,006
„ III	0,0126	0,0122	0,0125	0,011
„ IV	0,0253	0,0243	0,0248	0,022
„ V	0,0431	0,0403	0,0417	0,035
„ VI	0,0708	0,0684	0,0695	0,065
„ VII	0,1158	0,1085	0,1122	0,100
„ VIII	0,1947	0,1659	0,1803	0,140
„ IX	0,2990	0,2664	0,2826	0,190
„ X	0,4012	0,3784	0,3899	0,320
„ XI	0,5945	0,5122	0,5534	0,490
„ XII Reichblei .	1,0373	0,9366	0,9870	0,900

Zur Verarbeitung kommt gesaigertes Werkblei mit 0,501 Proc. Silber, Werkblei von den Blasen der schwarzen Glätte mit 0,027 Proc. Silber und ausnahmsweise kam im Laufe der Zeit etwas Werkblei vom Erzschnelzen mit zum Pattinsoniren. — Man erhält als Endprodukte Reichblei, Armblei, Abstrich und Flugstaub. — Das Reichblei kommt zum Abtreiben, das Armblei wird raffinirt, der Abstrich wird dem Erzschnelzen zugegeben und der Flugstaub wird in das rohe Erz eingemischt. Dieser Flugstaub hält bei geringem Silbergehalt (0,056 Proc.) 3,5 Proc. Kupfer. (Vgl. J. 1892, 232.)

Die vom Pattinsoniren fallenden Armbleie werden dem Raffiniren unterworfen, nachdem die Mergelbrust neu hergestellt und der Stich frisch mit Mergel verschlossen wurde. Nach dem Einschmelzen wird bei immer stärkerem Feuern der Abstrich über die Mergelbrust gezogen, dann Oberwind gegeben und die sich bildende Glätte mit eisernen kleinen Haken, den sogenannten Glättehaken, durch eine in der Brust gerissene Gasse über einen gusseisernen Kasten abgelassen, diese dann mit einem Lehmstück geschlossen, und nachdem sich die Glätte gebildet hat, diese abermals abgelassen und dies so lange wiederholt, bis die abgelaassene Glätte eine schöne gelbe Farbe bei gleichmässigem Gefüge zeigt. Der Wind wird abgestellt, der Rost ausgeräumt, das Blei mit Kohlenlöschchen bedeckt und durch etwa 5

in Theil der gesaigerten Erzbleie und das gesammte vom Pattinsoniren
nde Reichblei wird abgetrieben. Auf einem Fundamente von Ziegeln ist
mauerte Sohle des Herdes aufgeführt, die aus einem System von Kanälen besteht,
derart angeordnet sind, dass in zwei Längskanäle entsprechend viele Querkanäle
n, welche nach aussen bez. unten die mit Längsrippen versehenen durchlöcherten
platten führen. Die Seitenwände dieser Kanäle sind aus mit Mörtel gebundenem
werk, das sie nach oben abschliessende Pflaster ist ohne Mörtelverbindung her-
. Dieses Pflaster hat nach den 4 Seiten des Ofens ein Ansteigen und ist der
desselben, über welchen die Blickspur zu liegen kommt, am tiefsten gelegen und
ner Eisenplatte bedeckt (Fig. 230 bis 233). In den Einfassungsmauern des

Fig. 230.

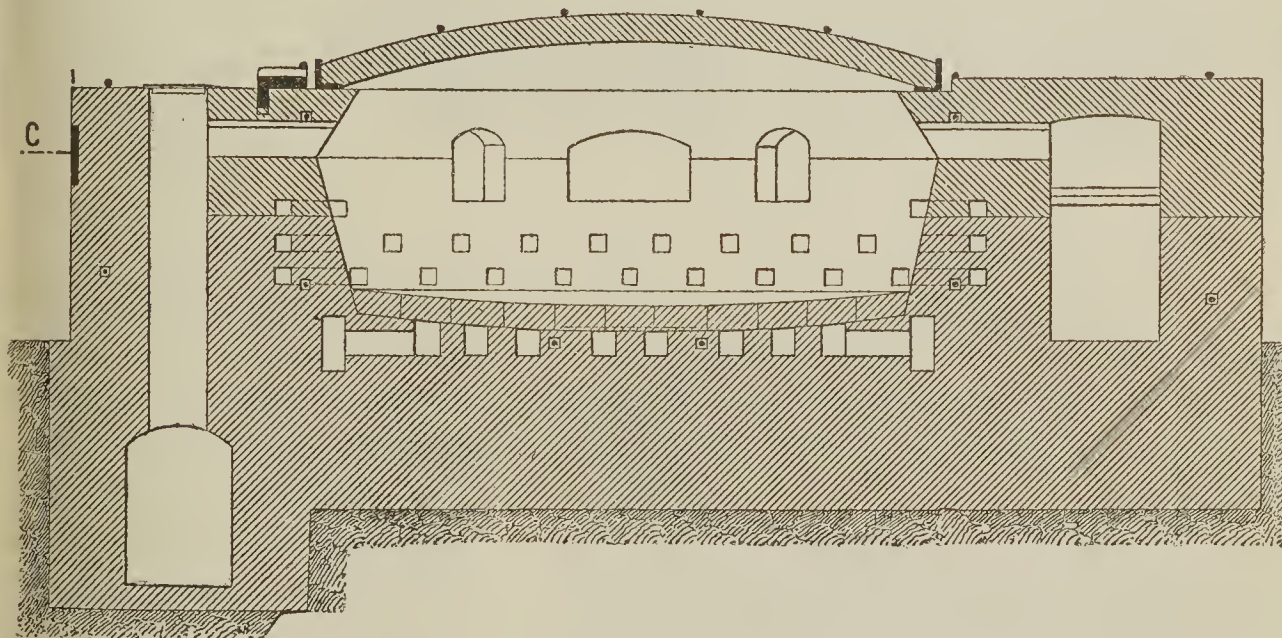
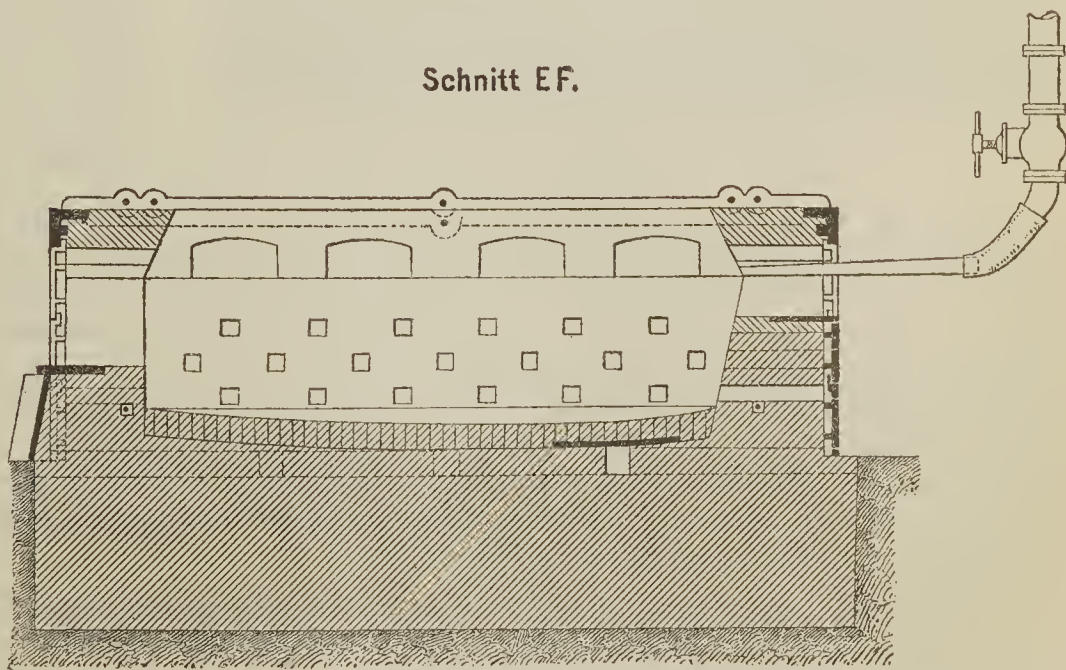


Fig. 231.



s sind gleichfalls aussen mündende angebracht. Zum führen in der Rück-drei überwölbte ngen, welche zum einlegen dienen; geschehenem Blick die mittlere grösste ng nebst dem zu- zum Herausnehmen ickes. In der Vor-nd des Ofens be-sich die Zieh-g; diese kann durch

eine, in Führungsleisten, die auf den Verankerungsplatten angeschraubt sind, eines Hebels bewegliche Thür geschlossen werden, so dass während des Oxyprocesses im Ofen sowohl, als auch während des Glätteablassens der Rauch

Fig. 232.

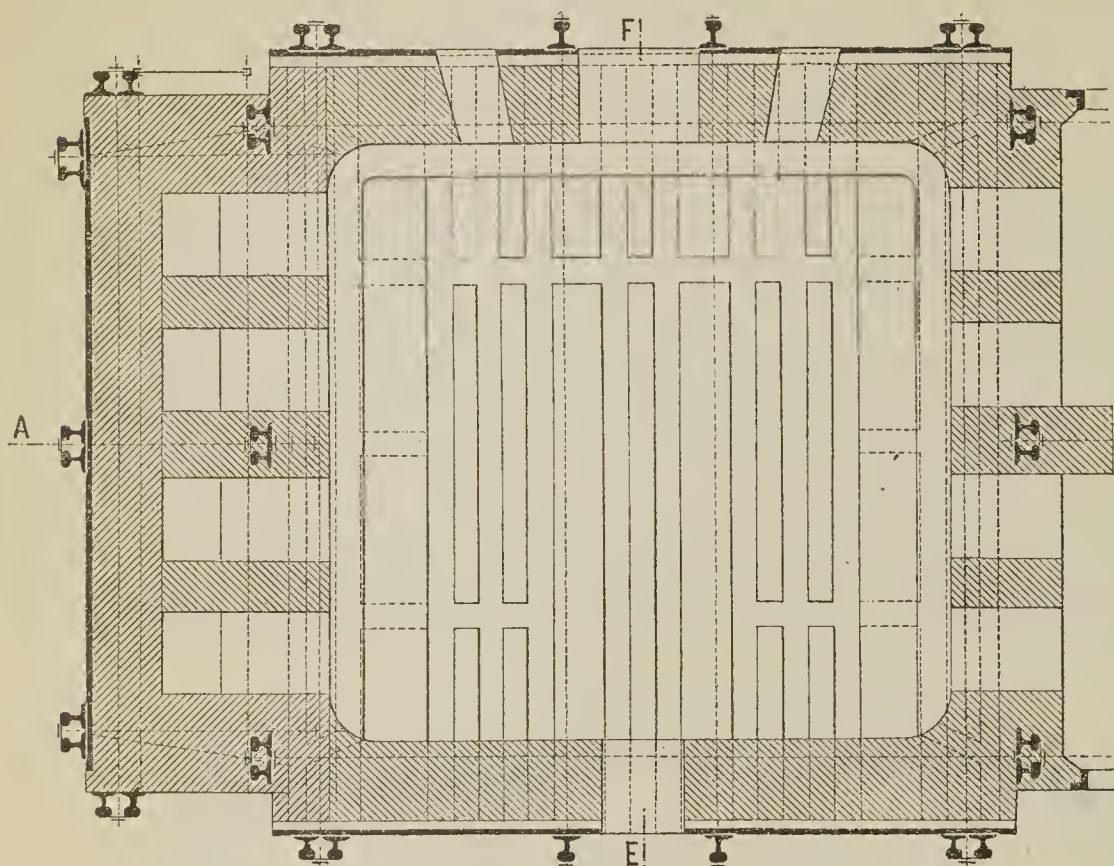
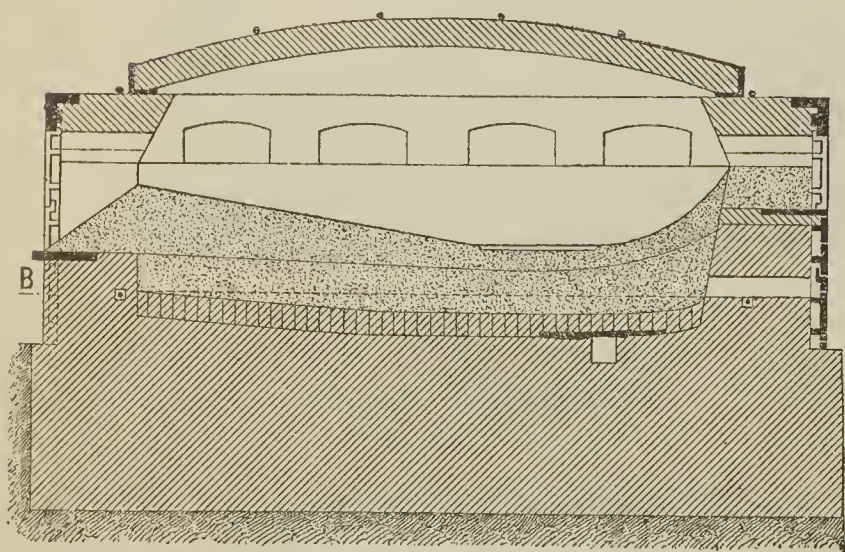


Fig. 233.



Auf die gemauerte Herdsohle wird eine untere Sohle aus Mergel ausgestampft, die mehrmaliges Bleiauflegen bestimmt ist, und welche wieder die vor jedesmaligem Bleiauflegen erneuernde obere Mergelsohle trägt. Der Mergel wird durch Mischen von 90 Th. Kalkstein mit 30 Th. weissem Lehm erzeugt. Dieser Mergel wird vor seiner Verwendung mit bereits benutztem, sog. altem Mergel gemischt; für den unteren Boden nimmt man das Verhältniss von 4 Theilen altem zu 3 Theilen frischem Mergel; dieses Gemisch wird auf den Herd eingetragen und mit rechenartigen, mit breiten Zinken versehenen warm gemachten Stampfern festgestampft. Der obere Boden bekommt eine allseitige, schiefe Neigung gegen die vor der Rückwand angebrachte Blickspur; die Ziehöffnung wird in der Rückwand durch eine Mergelbrüst geschlossen.

Zum Treiben nimmt man nicht raffirte Bleie, es wird daher ohne Nachsatz gegeben. Nachdem der Mergelboden geschlagen und die Blickspur gemacht wurde, wird das Blei in die Hut aufgesetzt, der Rost in Ordnung gebracht und bei Unterwind Feuer gegeben. Nach

dem Ofen nicht dringt; deshalb man diesen Ofen gegenüber der runden Herdsohle (S. 265), bei der der ganze Raum dem Ofen dringt geschlossen wird. Die Feuerung ist seitig angebracht, der Mitte durch Zwischenmauer trennt; es werden ausschliesslich Schlitzroste unter welchen geblasen wird. vier Füchse von der Flamme über den Ofen geführt und gleich viel Füchse

sie lothrecht in einen Kanal, welcher sich mit den Kanälen anderer Oefen zu einem gemeinsamen kanal vereinigt, welcher in eine eigene, 38 m hohe Esse mündet. Der Ofenherd ist mit einem zwischen Eisenschienen gelegten gemauerten und mit Schrauben verankerten Hut geschlossen. Dieser wird durch einen beweglichen baren Krahn gehoben und während des Herdschlagens, des Hebens u. dgl. nach der Seite geschoben.

elzen wird der Abstrich mit breiten eisernen Krücken über die Ofenbrust abgezogen, und drei Kannen, die man in die Oeffnungen in der Rückwand einlegt, Oberwind gegeben, sich bildende schwarze Glätte durch eine in der Brust gerissene Gasse mit schmalen (Glättehaken) gezogen, auf die vor dem Ofen befindlichen Eisenplatten abfliessen und abgehoben. Nach der schwarzen Glätte bildet sich die lichte Glätte, welche gleich die Platten abgelassen wird, während die dann sich bildende arme Glätte in Stückform gebracht wird, dass man an die vor dem Ofen befindliche gusseiserne Glättrinne eine eiserne Vorlage anschiebt und in diesen abgeschlossenen Raum die Glätte ablässt. — In Vollfüllen der Form und oberflächlichem Erstarren des Stückes wird die Blechvorlage und, um Explosionen zu vermeiden, das Stück angestochen; der ausfliessende Theil untergestellten kleinen Wagen aufgefangen, dann werden beide Stücke in das Glätteabgelaufen. Entsprechend der abnehmenden Tiefe des Bleibades werden die Kannen

mehrere Stunden vor beendetem Treiben sich bildende, silberhaltigere Glätte, reiche wird abgesondert; das Treiben wird so weit fortgesetzt, bis sich nur mehr eine ganz lichte Menge von Glätte bildet und endlich das Silber in der bekannten Art blickt. Nun wird abgestellt, und nachdem die Kannen herausgenommen sind, die Glättgase mit Schmutz verschlossen, während durch die Ziehöffnung zwei schmiedeiserne Messer in das Bad eingesenkt werden, worauf der Blick mit Wasser abgekühlt wird. Die Messer dann ausgehoben, der Blick mit Stangen und Zange herausgezogen, abgelaufen, geputzt, und, nachdem man auf demselben das Gewicht ersichtlich gemacht hat, in der Silberverwahrt. Mittlerweile wird der Treibofen geschlossen. Am nächsten Tage oder später der Herd gehoben, wobei die Silberkörner und Wurzeln sorgfältig ausgesucht werden; wird der obere Mergelboden abgeworfen und der Mergel gesiebt. Der Durchfall wird der Mergel zur Herderzeugung wieder benützt, der Rückfall aber gibt die sogenannten alle. Ein Treiben dauert bei einem Einsatz von 228 hk einschliesslich des Herdvor- 80 Stunden, und zwar dauert: das Mergelvorbereiten, Herdschlagen und Bleiauflegen 2 Tage bis 2 Uhr Nachmittags; das Kohlenzulaufen, Anheizen und Einschmelzen bis zum 6 Uhr Abends, das Ziehen der schwarzen Glätte *b* (lichte Glätte) um 9 Uhr Abends am ersten Tage; das Ziehen der armen Glätte um 8 Uhr Abends am dritten Tage, das Treiben 2 bis 3 Uhr Nachmittag am vierten Tage beendet. Das Kanneneinlegen, Wechseln der Platten derselben findet am zweiten Tage um 12 Uhr Mittags, zwischen 8 bis 9 Abends um 5 Uhr früh; am dritten Tage zwischen 11 bis 12 Uhr Vormittags, 8 bis 3 Uhr Abends, um 1 Uhr früh und am vierten Tage um 12 Uhr Mittags statt. Bei diesem letzten Wechseln werden statt der bis dahin in den drei Oeffnungen der Rückwand angebrachten drei nur in die mittlere Oeffnung zwei Kannen eingelegt, die Seitenöffnungen aber verschlossen. Zum Treiben wird, und zwar auch während des Blickens, ausschliesslich Stein- oder Kohle verwendet.

Die Producte der Treibarbeit sind: Blicksilber, Abstrich, schwarze Glätte *a*, schwarze (lichte Glätte), rothe und grüne Glätte (arme, Verschleissglätte), reiche Glätte, Herd, alle, Spurherd und Flugstaub. Das Blicksilber hält 95 Proc. Feinsilber und kommt zum Feinrennen (Silberfeinbrennen). Diesem werden auch die aus dem Herde ausgesuchten Beige gegeben. Der Abstrich, welcher neben 64 Proc. Pb und 0,206 Proc. Ag auch Antimon, Zinn und Kupfer hält, wird dem Erzschnelzen zugegeben. Die schwarze *a*, welche neben 81 Proc. Blei Antimon 0,008 Proc. Ag hält, kommt zum Verblasen. Die lichte Glätte, schwarze Glätte *b*, welche an Antimon ärmer ist (etwa 0,6 Proc. Sb), wird beim Erzen zugegeben. Die arme Glätte wird in rothe und grüne Glätte sortirt. Die Brocken zerfallen nach dem Abkühlen und werden die einzelnen Brocken, welche eine grünliche Färbung zeigen, ausgesucht, der Rest, welcher ein schuppiges Aussehen hat, wird in einer vollgeschlossenen Trommel über ein feines Sieb gesiebt. Der Durchfall davon, welcher jetzt eine rothe Farbe zeigt, wird als rothe Glätte der Rückfall aber mit den früher ausgelesenen Stücken als grüne Glätte in den Handel gebracht.

Die reiche Glätte, welche mit 88 Proc. Pb und 0,023 Proc. Ag fällt, kommt zum Erzen zurück. Der Herd (nämlich derjenige Theil des oberen Mergelbodens, der sich mit den Producten angesaugt hat) enthält, neben Blei und Silber vorwiegend kohlen-sauren Thonerde, und wird gleichfalls nach sorgfältigem Aussuchen der Silberkörner dem Erzen zugegeben. — Unter Spurherd ist derjenige Theil des Herdes zu verstehen, welcher in der Blickspur sich beim Herdheben leicht mit der Kratze ablöst und der manchmal vom Blick abgebrochene Stücke Silber enthält und darum auch bei 74 Proc. Pb 2,620 Proc. Ag ist. Dieser kommt zum Erzschnelzen, wird aber aus Gründen der Sicherheit direct zum Erzen gegeben. Die Herdabfälle mit 30 Proc. Pb und 0,057 Proc. Ag kommen gleichfalls zum Erzen.

schmelzen. Der Flugstaub, welcher aus den zwischen den Oefen und der Esse Kanälen ausgehoben wird und dessen Menge im Verhältniss zum vertriebenen Quanta geringe ist (0,45 Proc.), hält bei 59 Proc. Pb nur 0,018 Proc. Ag und wird in das rohe Erz gemischt und dem Rösten übergeben.

Das Feinbrennen oder Raffiniren des Silbers. Das Blicksilber, welches Silber, den Rest Blei, etwas Wismuth und Spuren von Gold enthält, wird in einem Feinherd feingebrannt. Nachdem bei abgehobenem Hute der vom vorhergehenden Raffiniren gebliebene Herd abgehoben und die obere Mergelsohle abgeworfen wurde, wird in der neuen hergestellt, an deren tiefstem Punkte eine kleine halbkugelförmige Spur gelassen, in welcher der Rest des Silbers, das sich nicht mehr ausschöpfen lässt, sich als sogenannter König ansammelt. Auf diese Sohle wird das Blicksilber und der König vom letzten Feinbrennen eingetragen; hierauf wird der Hut herabgelassen, die Arbeitsthür zugemacht und Feuer gegeben. Nach dem Einschmelzen wird die Arbeitsthür aufgemacht, womit das eigentliche Raffiniren beginnt. Man streut auf das Silberbad, als sogenannten Test, Flugasche von den Dampfkanälen, welche die sich bildende Glätte nach einiger Zeit aufsaugt und dann abgezogen wird. Das Abstreuen der Asche und Abziehen des vollzogenen Testes wird solange wiederholt, bis das Silberbad spiegelt. Zwischen dem Abziehen und Aufstreuen des nächsten Testes lässt man 2 Minuten das Silberbad unbedeckt. Ist das Silber fein genug, was man an der glatten Oberfläche eines Probestabes erkennt, so wird es mit Löffeln in gusseiserne Ingüsse ausgegossen. Die Barren werden im Wasser abgekühlt, dann später von der anhaftenden Glätte gewaschen und zur Einlösung an das Hauptmünzamt in Wien abgesendet. Der Feinhalt des Silbers nach der Gay-Lussac'schen Probe aus dem mittleren Barren bestimmt wird, beträgt 998. Der Goldhalt des Feinsilbers betrug nach einer Probe von 1887 nur 0,0061.

Als Producte des Silberaffinirens erhält man neben dem Feinsilber noch Test, reichen Mergel. Der Test sowohl als auch der Herd, welcher nach dem Abheben des anhaftenden Mergel (reichen Mergel) getrennt wird, werden dem Erzschnelzen übergeben, während der reiche Mergel in das rohe Erz eingemischt wird. Der Test hält etwa 3 Proc. Wismuth, der Herd 8 Proc. Wismuth.

Die Entsilberung des Werkbleies durch Zink, wurde von Kroll (1841) vorgeschlagen und ist im J. 1850 von Parkes in den Betrieb eingeführt. Man trägt in einen eisernen Kessel Werkblei ein, versetzt dieses nach dem Schmelzen mit 5 Proc. geschmolzenen Zink und lässt das Gemisch nach gehörigem Umrühren lange stehen, bis das Zink an der Oberfläche zu einem Kuchen erstarrt, den man hebt u. U. abpresst (J. 1897, 287). Das Zink wird von dem Silber durch Destillation geschieden (vgl. J. 1887, 428). Nach Beendigung der Destillation nimmt man die Rückstände heraus und treibt, nachdem man etwas Blei hinzugefügt hat, wie gewöhnlich auf dem Treibherde ab. Nach dem von Cordurié eingeführten Verfahren destillirt man das Zink durch überhitzten Wasserdampf ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$).

Für Zinkentsilberung in Amerika nach Parkes gibt Kroupa (J. 1895) folgendes Stammbaum: siehe Fig. 234.

Nach Versuchen von Rösing ist die Werkbleientsilberung durch Zink nicht durch eine grössere Verwandtschaft von Zink zum Silber bedingt, sondern durch die grössere Verwandtschaft von Blei zu Silber mit zunehmendem Zinkgehalt. Wird Dampf in einem Gemenge von Blei und Zink bei einer den Schmelzpunkt nicht allzu sehr übersteigenden Temperatur eingeleitet, so bewirkt er lediglich eine bessere Mischung beider. Ist indessen die Temperatur hoch genug, so findet bekanntlich Zerlegung des Dampfes durch das Zink statt, und dieses ist die Folge einer Oxydation dem Blei wieder entzogen. Ist nun aber die Temperatur erheblich höher, als im ersten Falle, dagegen nicht ganz hoch genug für eine lebhaftere Oxydation des Zinks, tritt auffallender Weise doch eine Trennung des Zinks vom Blei ein, ohne dass das erstere geschmolzen wird; vielmehr bildet sich ein richtiger Zinkschaum mit etwa 3 Proc. Zink, aus welchem das Silber wie aus dem Reichschaum im Retortenofen abdestillirt werden kann. Es lässt sich hieraus die Wiedergewinnung von metallischem Zink aus dem zinkischen Armblei begründen. (J. 1889, 312; 1896, 208.)

In Oker a. H. (vgl. S. 239) wird das Blei durch drei Zinkzusätze entsilbert, wobei der letzte Schaum repetirt wird. Das Raffiniren (Entzinken und Entabstreichen) des Armbleies geschieht durch Einleitung von Wasserdampf in die gefüllten Kessel, welche endlich mit der Bleipumpe entleert werden. Den Zinkschaum verschmilzt man zusammen mit den Rückständen im Hochofen auf Reichblei; neuerdings wird der Schaum destillirt. — Im Saigerofen erhaltene Schlicker von 20 bis 25 Proc. Kupfergehalt wird mit Ramme

kiesen im Hochofen verschmolzen; man erhält neben etwas Speise Kupferstein und durch denselben Granalienkupfer; das dabei fallende Werkblei muss seiner Verunreinigung zunächst weiter gereinigt werden, ehe es dem andern Werkblei beigegeben werden kann.

aus der Treibarbeit her-
de Blicksilber enthält
Silber und 0,85 Gold, welche
eisegetrennt werden, indem
Rohsilber auf Testen unter
el feinbrennt und die Silber-
in Porzellangefässen löst.
Elektrolytkupferabfälle fällt
dem Silbersulfat Cement-
während die entstandene
triollauge in die Vitriol-
wandert; nachdem man das
Porzellangefässen abgeschie-
gold mit Schwefelsäure aus-
nat, wird es ebenso wie das
Silber zu Barren gegossen,
ingehalt beim Golde 986,5,
über 997,5 beträgt. Dem
folgt ein Theil des in den
enthaltene Wismuths bis
letzte Glätte und sogar bis in
Feinbrennen des Blick-
illenden Testmergel. Diese
10 Proc. Wismuth haltigen
werden zur Nutzbar-
derselben an andere Werke
Jährlich erzeugen die
en Werke gegen 75 k Gold
10 k Silber, allerdings
in aus dem Werkblei, son-
n aus den übrigen Rammels-
zen, zu denen sie auch ge-
n und in nicht vorwaltender
remde Schmelzgüter, vor-
e edelmetallhaltiges Roh-
der Kupferstein hinzukaufen

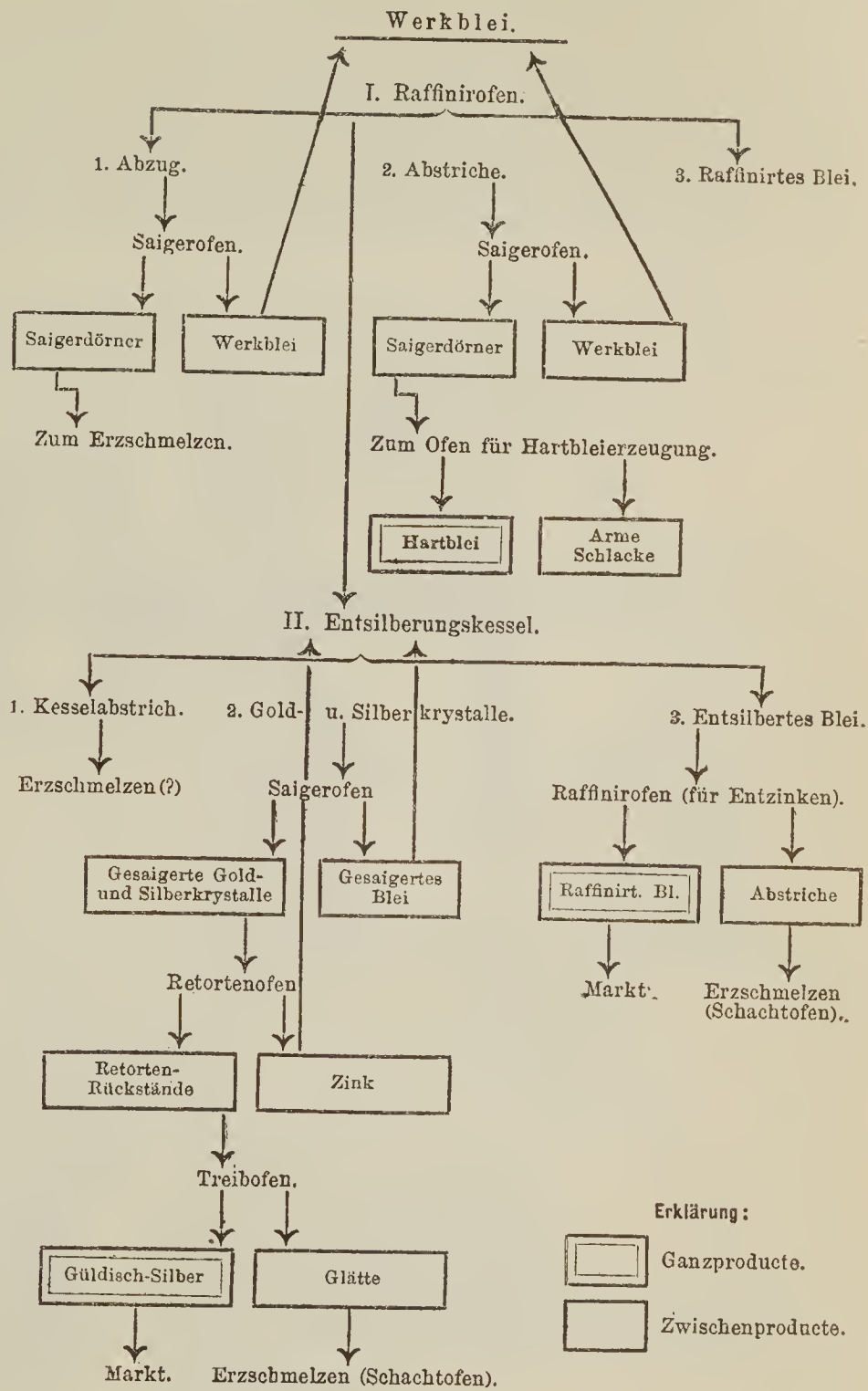
Deutsche Gold- und
scheideanstalt empfiehlt
endete Zink mit 0,5 Proc.
ium zu versetzen. Es
das Verfahren hierdurch so
, dass man mit einem
Leberschuss von Zink (un-

Proc. von dem Gewicht des Silberbleies) arbeitet, welcher in das Metallbad eingerührt
ort mit Silber beladen wieder daraus hervorkommt und wiederholt und so oft zur Ent-
benutzt wird, bis es mit Silber gesättigt ist (J. 1892, 230). Hasse (J. 1895) empfiehlt
haltiges Zink.

Hoboken bei Antwerpen bringt man die erhaltene Zinkaluminiumlegirung auf das Blei-
n dasselbe die erforderliche Temperatur, die je nach dem Silbergehalte zwischen 400
liegt, erreicht hat. Dann wird das Ganze umgerührt und erkalten gelassen. Das Zink
hdem es das Silber aufgenommen hat, an die Oberfläche und wird dann abgehoben.
Silberzink von dem überschüssigen Blei zu befreien, wird es in einem gusseisernen, mit
fnung versehenen Kessel bei niedriger Temperatur gesaigert. Dann wird bis zur Roth-
tzt, um die Zinksilberlegirung zu schmelzen und um den letzten Rest Blei zu entfernen.
Silberzink auf dem Blei schwimmt, wird es abgenommen. Die Zinksilberlegirung besteht
s 40 Proc. Silber, je nach dem Silbergehalte des Werkbleies, 5 Proc. Blei, 2 bis 4 Proc.
nd 60 bis 70 Proc. Zink. Sie beträgt etwa 2 Proc. des verarbeiteten Werkbleies, während
alten Processe 15 Proc. Zinkschaum von folgender Zusammensetzung fielen: 4 bis 6 Proc.

er, Handbuch. 15. Aufl.

Fig. 234.



Ag, 70 bis 80 Proc. Pb, 0,5 Proc. Cu und 10 Proc. Zn. Die Zinksilberlegirung kann in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure behandeln. Man erhält dann ein Zinksilberschlamm. Beim elektrolytischen Verfahren erhält man ein Zink von sehr hoher Reinheit. Als Elektrolyt dient eine Auflösung von Chlorzink in Chlormagnesium mit einem spec. Gewichte von 1,2 bis 1,27. Die Kathoden sind lothrechte kreisförmige Platten, die auf einer wagrechten Spindel befestigt sind. Diese dreht sich über der Oberfläche des Bades. Das Zink wird in Form von Platten gewonnen. Wenn das Zink aus dem Bad ausgezogen ist, so bilden diese einen Schlamm, der aus 75 Proc. Ag und 12 Proc. Pb besteht. Die Oxyde von Kupfer, Zink und Eisen werden in sehr verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, während das Chlorsilber, welches sich in geringen Mengen bildet, durch Eisenabfällung als metallischem Silber reducirt wird, und dann erhält der zurückbleibende Schlamm aus 15 Proc. Pb, etwas Cu und 80 bis 85 Proc. Ag. Er wird auf einem Teste raffinirt. (Vergl. 234; 1894, 361.)

Wesentlich erleichtert wird die Ueberführung der grossen Bleimengen durch eine Bleipumpe. Ist in einem Entsilberungskessel *K* (Fig. 235 und 236) das Werkblei entzinkt und das Zink und Antimon entfernt, das Blei somit zum Ausgiessen fertig, so wird die Bleipumpe in das Bleibad eingelassen.

Fig. 235.

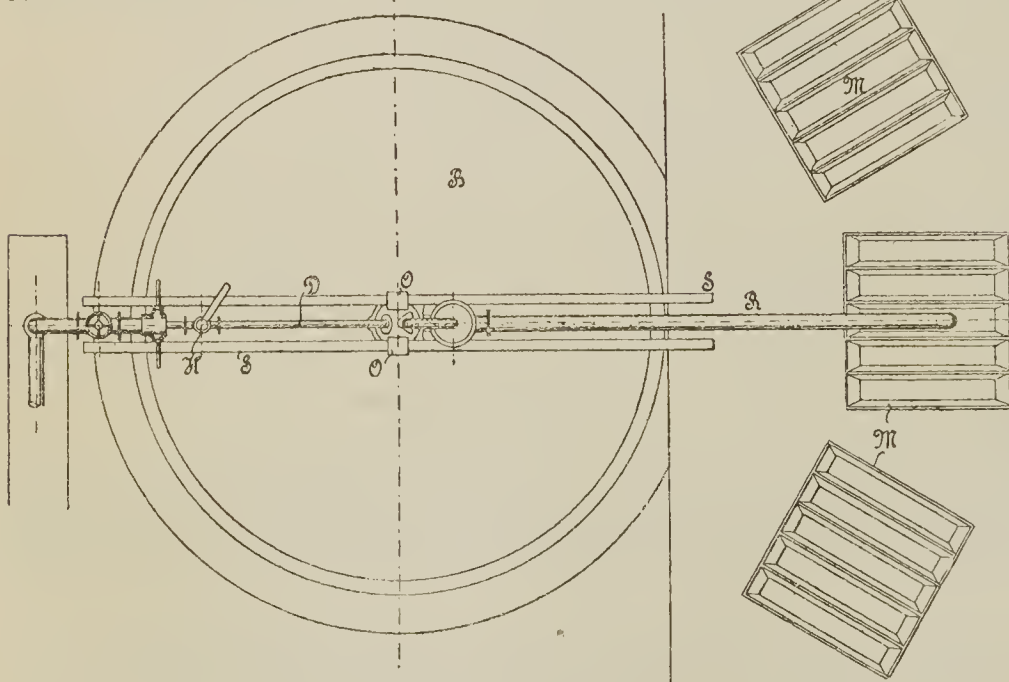
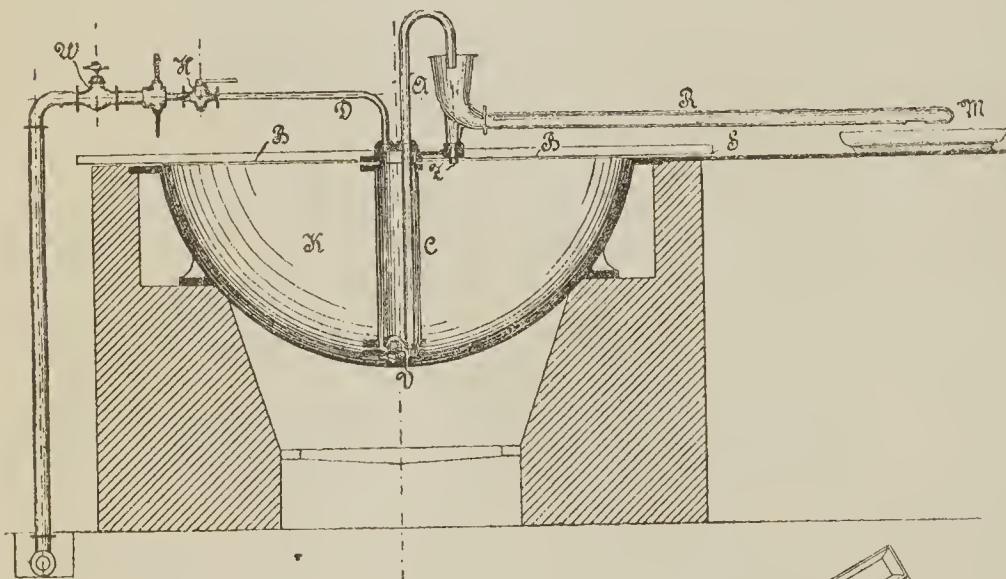


Fig. 236.

Sowie nämlich durch das Sinken der inneren Bleispiegels die untere Oeffnung des Steigrohrs frei wird und somit der Dampf ungehinderten Austritt in die Luft findet, geht die Pressung im Innern der Vorrichtung nahezu auf den atmosphärischen Druck zurück; in Folge dessen tritt das im Entsilberungskessel befindliche Blei das Kugelventil zu heben und in die Pumpkammer zu treten, allerdings nur so lange, bis die Eintrittsöffnung des Steigrohrs wieder durch den Dampf abgesperrt ist. Dann steigt die Pressung alsbald auf ihre frühere Höhe, der Dampf drückt das soeben eingetretene Blei in die Mulden. Dieses Spiel wiederholt sich

das Bleibad eingelassen. Ein Dampfrohr, an welchem ein Dreiweghahn *H* mit der Dampfleitung verbunden ist und ein Absperrventil *W* vorhanden ist, welcher vorher das Bleibad mit der äusseren Dampfleitung verbunden, für den Dampfdruck geöffnet. Das Bleibad, nachdem es das Bleibad durch das Ventil *V* gehoben, sich in die Pumpe so hoch gestellt hat, wie im Kessel, wird nun durch den Dampfdruck, welcher das Kugelventil in seine ursprüngliche Stellung drückt, gezwungen, das Blei durch das Steigrohr oben aus dem Kessel in ein untergestelltes, mit einem Zapfen *Z* drehbares, mit einem Trichter versehenes Abflussrohr *R* vermittelt die Verbindung mit den im Kessel aufgestellten Mulden *M*. Man lässt den Dampf durch das Dreiweghahnes in seine anfängliche Stellung abstellen, die ursprüngliche Füllhöhe entfernt ist, und lässt das Blei wieder Zutreten, welches die innere Bleispiegel sich mit der äusseren gleichgestellt hat. fährt man mit solchem Spiel fort, bis der Entsilberungskessel entleert ist, so hat man den unterbrochenen Betrieb in einen ununterbrochenen Betrieb überführt, man aber den Dampf ungehindert Zutreten lässt, ununterbrochener Betrieb.

und in so sanfter Weise, dass das Blei nahezu ununterbrochen aus dem Steigrohr ausströmt, wobei die Schwankungen im Ausfluss so gering sind, dass sie in dem Rohr *R* völlig verschwinden.

Auf der Muldener Hütte bei Freiberg ist das Verfahren nach Pattinson in derart vereinigt, dass das Pattinsoniren in demjenigen Kessel der Batterie geschieht, wo auf die Gewinnung des Wismuthes zu rechnen ist, welches in Schmelzblei geht. Zum Pattinsoniren dient eine Batterie von 9 gusseisernen Kesseln von 6 m oberem Durchmesser, 0,90 m Tiefe und je 15 t Einsatz. Für das Parket (Fig. 237 bis 240) sind mit getrennter Feuerung aufgestellt: 2 gusseiserne Entzinkungskessel *a* von 1,98 m oberem Durchmesser, 1 m Tiefe und mit 20 t Fassungs-

Fig. 237.

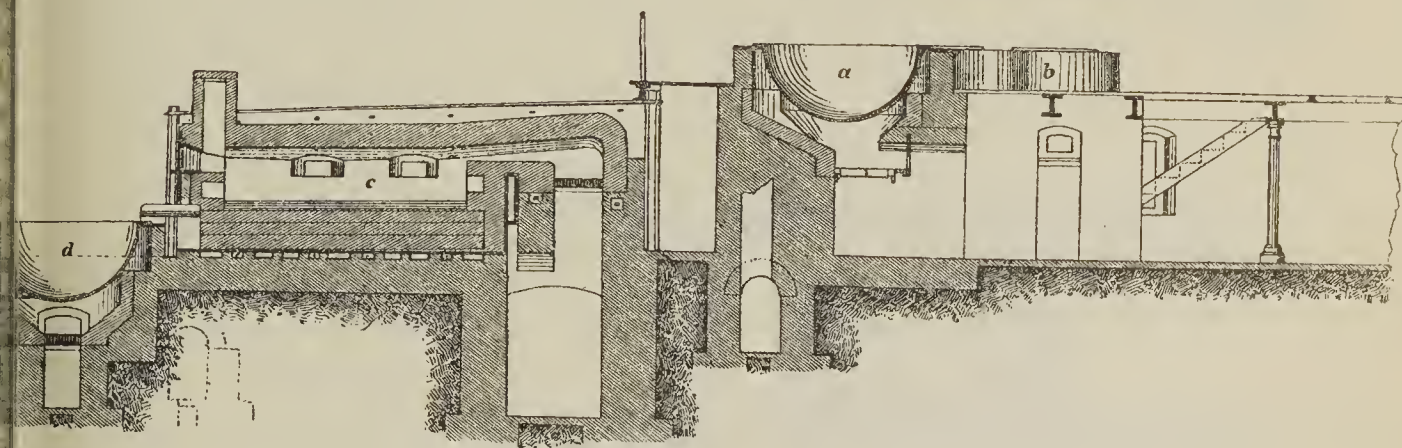
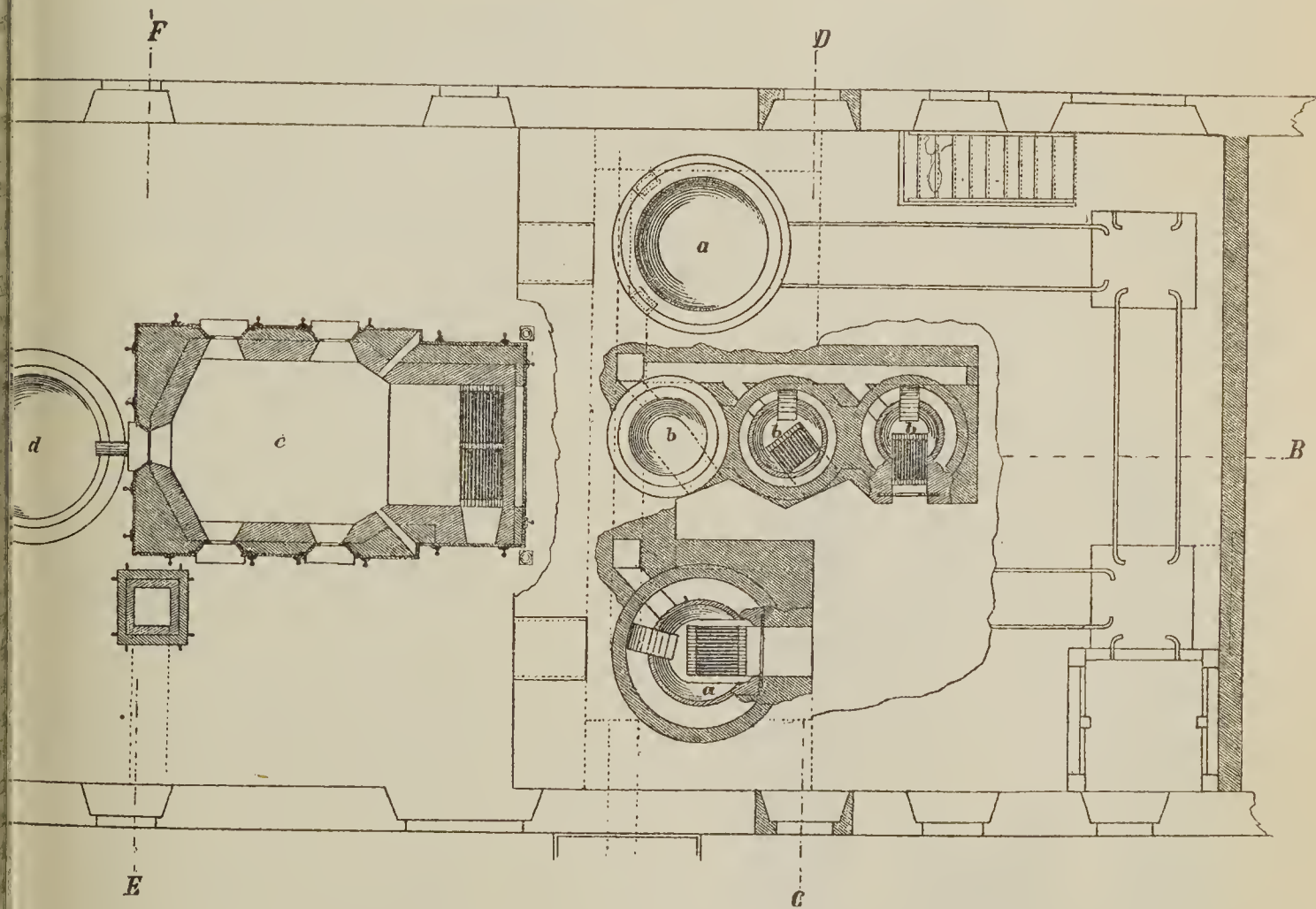


Fig. 238.



2 gusseiserne halbkugelförmige Saigerkessel *b* von 0,55 m Halbmesser, 1 Raffinir- mit einem Scharmotteherd von 3 m Länge, 2 m Breite und 0,45 m Tiefe, zur Reinigung des Armbleies, sowie ein gusseiserner Sticksessel *d* von 1,9 m oberem Durchmesser und 1 m Tiefe zur Aufnahme des entzinkten Armbleies. Der Apparat

für den Parkesprocess schliesst so an den Pattinsonapparat an, dass die Entsilberungskessel und die mit ihnen in gleicher Höhe befindlichen 3 Saigerkessel

Fig. 239.

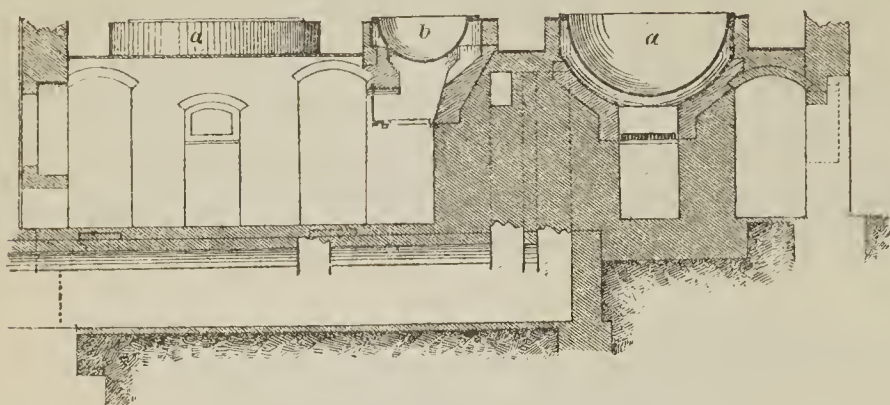


Fig. 240.

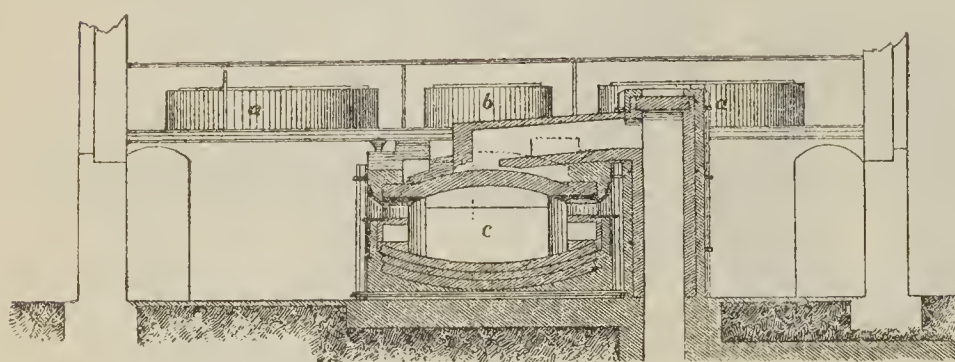


Fig. 241.

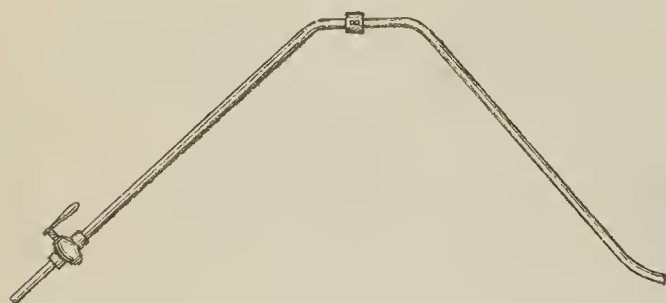
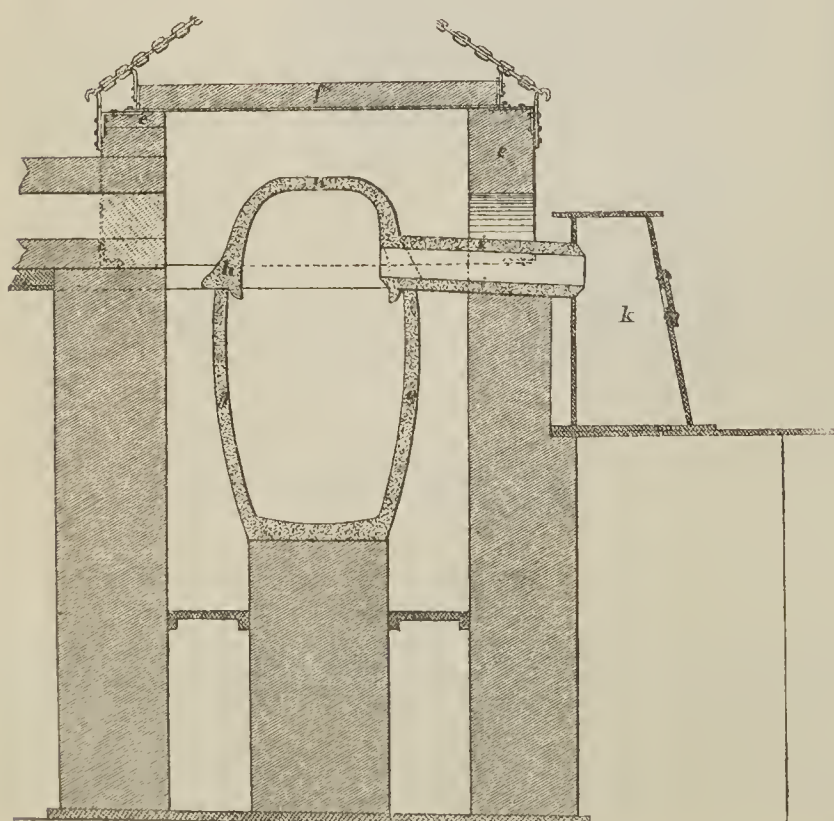


Fig. 242.



ersteren mit ihrem Kessel um 2 m über dem Raffinirkessel liegen. Das zinkische Armblei mit seiner Herdsohle liegt um 2 m unter dem Entsilberungskessel nach angebauten Raffinirkessel Heber (Fig. 241) in diesem Zustande begehoben werden kann. Der Kesselrand des Raffinirkessels ist mit 10 cm um den Raffinirkesselrand der Stempel für das entzinkte Armblei gebaut, aus welchem einen mittels Kegelschliessbaren Rohrstück ein an diesen anschliessbares Gerinne das Armblei in große

Pfannen erfolgt, um ihm die für den Parkesprocess passende Form zu geben. Das Blei des letzten Kessels der Pattinsons von dem für das Parkesiren befreit, 0,1 Proc. Silber haltenden Werkblei durch Auspumpen mittels der Rössig-Dampfpumpe (S. 274). Zum Entsilbern des Zinks dient eine etwa 2,3 m

Rührkelle mit 100 bis 120 cm zum Abtropfen des Bleies, um das heben des Zinkschaumes ein. Kelle mit kürzerem Stiel. Destillation des Bleischaumes dienen zwei Kessel (Fig. 242) mit runden Böden und 0,9 m bis zur Höhe tiefen Schachte. Auf dem oberen Kranze e aus Winkelstarkem Eisenblech mit Schutzfutter liegt der Deckel f aus Platten, welche in einem Rahmen Winkelstarkem Eisenblech ruhen. Kranz und Deckel können einzeln oder zusammen mit Flaschenzuges abgehoben werden. Der Graphittiegel ist 55 cm hoch. Die hohe eiserne Vorlage k ruht

Bodenplatte und hat einen beweglichen Deckel. Sämmtliche raffinierte Werkbleie über 0,1 Proc. Silbergehalt, sobald sie nicht direct abtreibewürdig sind, werden in einem ihrem Silbergehalte entsprechenden Kessel der Pattinsonbatterie eingesetzt und werden daselbst nach dem $\frac{2}{3}$ -Systeme auf ein Reichblei bis zu 0,1 Proc. Silbergehalt und ein Armblei von 0,1 Proc. Silbergehalt in bekannter Weise pattinsonirt. Das Reichblei geht zum Abtreiben und das silberarme Werkblei zum Parkesiren (vgl. S. 421).

Entsilberung dieses Werkbleies durch Zink werden nach dem Einschmelzen im Entsilberungskessel zunächst die gebildeten Schlicker mittels der Schaumkelle abgehoben, bis das Bleibad eine vollkommen reine Oberfläche zeigt. Ist das Blei unter dem Deckel auf den Kessel bis zum Schmelzpunkt des Zinkes heiss gefeuert worden, wird der erste Zinkzusatz. Ist der Zinkzusatz vollkommen in das Blei eingerührt, so bleibt die Mischung so lange ruhig stehen, bis sich am Kesselrande eine etwa 3 bis 4 cm breite Schlickerschicht bildet hat. Nun muss unter sorgfältigem Abtropfenlassen des anhängenden Bleies der Kessel mit der Schaumkelle abgehoben werden. Der Zinkschaum wird zum erstenmaligen Zinkzusätzen gelangt hierbei als der silberreichere Schaum (Reichschaum) in den Saigerkessel, während der von den letztmaligen Zinkzusätzen fallende Armschaum (Armschaum) in eiserne Pfannen gestürzt und später bei der Entsilberung eines frischen Werkbleieinsatzes zum Zweck der Ausnutzung seines Zinkgehaltes und seiner Anreicherung wieder mit eingetränkt wird. Gleichzeitig mit der Entfernung des Schaumes wird das Feuer unter dem Kessel verstärkt, um dem Blei für den nächsten Zinkzusatz die erforderliche höhere Temperatur zu geben. Die gesammte Behandlung wird wiederholt, als Zinkzusätze nöthig sind, um dem Werkblei seinen Silbergehalt zu entziehen und Armblei zu verwandeln.

Nach dem letzten Abschäumen werden die Kesselwände mit dem Meissel abgeschabt, um den Schaum, der sich dort ansetzt, zu entfernen und an die Oberfläche zu bringen, damit die Genauigkeit der Gehaltsbestimmung des Silbers im Armblei in keiner Weise gefährdet werden kann. Das verstärkte Feuer befördert die Loslösung des Schaumes. Vor jedem neuen Zinkzusatz wird mit einem Probenlöffel mehrere Proben von Blei aus der Mitte des vorher wiederholten Metallbades ausgehoben, in Zaine gegossen und auf ihren Gehalt an Silber geprüft. Die Probe ergibt die Probe einen Silbergehalt von 0,001 Proc., so unterbleibt ein weiterer Zinkzusatz und der Entsilberungsprocess ist beendet. Sobald das nunmehr zinkische Armblei wieder zu einem Reichblei umgewandelt ist, wird es mittels des vorher erwärmten und mit Blei angefüllten Hebbers aus dem Kessel auf den Herd des Raffinirfens führendes Blechgerinne abgehoben und der Entsilberungskessel nach seiner Entleerung sofort wieder besetzt. — Mit der Entsilberung findet zu gleicher Zeit das Aussaigern des Reichschaumes zunächst im ersten, und dann noch im zweiten Saigerkessel statt. — Das bei dieser Saigerung erhaltene silberhaltige zinkische Reichsblei geht gleich dem Armschaum in den Entsilberungsprocess zurück, während der abgehobene Reichschaum, sehr silberreicher Reichschaum für die Destillation aufbewahrt wird (J. 1886, 189). Der Kesseleinsatz von 20 t Werkblei erfordert unter Mitverwendung des zinkischen Armschaumes zu einer Entsilberung 215 k Zink und geschieht die Vertheilung des Zinkes bei 3maligem Zinkzusatz mit 100 k auf den ersten, 75 k auf den zweiten und 40 k auf den dritten Zinkzusatz. Der zur Entsilberung nöthige Zinkzusatz beträgt demnach 1,485 Proc., während der wirkliche Zinkverbrauch, nach Abzug des bei der Destillation des Reichschaumes gewonnenen Zinkes, nur zu 0,832 Proc. berechnet. Der ursprüngliche Silbergehalt von 0,0004 Proc. des Werkbleies reducirt sich nach dem ersten Zinkzusatz auf 0,0250 Proc. Silber und eine Spur Gold, nach dem 2. Zinkzusatz auf 0,0007 Proc. Silber und nach dem dritten Zinkzusatz auf 0,0007 Proc. Silber ohne Gold. In der Regel nimmt der Silbergehalt am stärksten nach dem ersten Zinkzusatz, während die letzten Silbermengen schwieriger zu entfernen sind. Die Entsilberung wird auch wesentlich erleichtert, wenn der erste Zinkzusatz möglichst stark genommen wird. Der Zinkaufwand ist ein grösserer, da hierdurch eine Ersparniss in der Zahl der folgenden Zinkzusätze, sowie an Zeit und Kosten eintritt. Der Goldgehalt des Bleies verschwindet zumeist schon nach dem ersten Zinkzusatz, da dieses Metall leichter als das Silber in das Zink übergeht. — Das Armblei gibt nach seiner Entsilberung an Producten ab:

1 Proc. Schlicker vom Einschmelzen zur Bleiarbeit mit einem Durchschnittsgehalte von 0,0004 Proc. Gold und 0,10 Proc. Silber,
 1 Proc. Reichschaum zur Destillation mit einem Durchschnittsgehalte von 0,0153 Proc. Gold, 4,0510 Proc. Silber, 53,2000 Proc. Blei, 2,6800 Proc. Kupfer und 39,7000 Proc. Zink, und zwar:

1,73 Proc. Reichschaum I mit 0,0174 Proc. Gold- und 4,670 Proc. Silbergehalt,
 0,31 Proc. Reichschaum II mit 0,0016 Proc. Gold- und 2,530 Proc. Silbergehalt,
 0,21 Proc. Reichschaum III mit Spur Gold- und 1,130 Proc. Silbergehalt,
 sowie 98,95 Proc. zinkisches Armblei zur Entzinkung mit einem Durchschnittsgehalt
 0,0007 Proc. Silber und 0,75 Proc. Zink.

In den Process kehren zurück: 1,5 Proc. Saigerblei mit einem Durchschnittsgehalt Spur Gold, 0,032 Proc. Silber und 1,300 Proc. Zink. — Armschaum bildet sich nicht, wenn dem dritten Zinkzusatz erhaltene Zinkschaum bei seiner Saigerung noch den oben angegebenen Reichschaum liefert. Die Mengen an saigertem Reichschaum nehmen mit der Höhe des Silbergehaltes im Werkblei zu, und es zeigt sich dementsprechend auch der Silbergehalt im Reichschaum, während der Blei im normalen Verlauf der Saigerung die Grenze zwischen 76 und 80 Proc. und der Zinkgehalt in jenem zwischen 20 und 24 Proc. innehält. Die Mengen an Armschaum bleiben sich bei den verschiedenen Werkbleisorten so ziemlich gleich, weil in denselben die durch mehrmaligen Zinkzusatz erhaltenen Silbergehalte keine wesentlichen Abweichungen mehr zeigen, wenn der Armschaum abgezogen wird. Der Bleigehalt in ihm erreicht zumeist 90 Proc. und der Zinkgehalt 6 bis 9 Proc. Ausbringen an Saigerblei hält bei gleichmässiger Handhabung der Saigerung gleich mit den Mengen an gesaigertem Reichschaum und muss dasselbe in einem entsprechenden Verhältniss wachsen oder abnehmen, je nachdem mehr oder weniger Reichschaum in Folge des höheren oder niedrigeren Silbergehaltes des vorgelaufenen Werkbleies abzuheben ist. Der Silbergehalt im Saigerblei zeigt sich durchgehends als ein mässiger, weil die Hauptmenge des Silbers dem im gesaigerten Reichschaum verbleibenden Zink zurückgehalten wird, und weil die geringen Mengen Silber im Saigerblei nur durch das in dasselbe übergehende Zink zurückgeführt wird. Der Zinkgehalt schwankt zwischen 1 und 1,5 Proc. Das zinkische Armblei bei richtiger Führung des Entsilberungsprocesses einen Gehalt von 0,75 Proc. nach, welche Menge von Zink zur Entsilberung des Werkbleies erforderlich waren. Der Gold- und Kupfergehalt des vorgelaufenen Werkbleies findet bereits vollständige Aufnahme im Reichschaum und werden dadurch die nachfolgenden Producte frei von diesen Metallen.

Zur nachfolgenden Entzinkung im Raffinirofen ist das durch Ueberführung aus dem Entsilberungskessel in den Raffinirofen in seiner Temperatur zurückgegangene zinkische Armblei bis zur Rothglut zu erhitzen und dann in derselben zu erhalten. Als bald bildet sich durch die oxydirende Einwirkung des Gebläsestromes ein aus Blei- und Zinkoxyd bestehender Abstrich auf der Oberfläche des Bleibades als eine dünne Kruste, welche mittels einer Krütze abgezogen werden muss, damit der Bleispiegel wieder frei wird. Die Reinigung hat so lange zu erfolgen, bis als Oxydationsproduct reine Bleiglätte auftritt, der Entzinkungsprocess seine Endschaft erreicht hat. Sodann wird das Stichloch im Raffinirofen geöffnet und das Blei in den inzwischen angewärmten Armbleikessel abgestochen. Ist das Blei auf seiner Oberfläche schwimmende Bleischlicker abgehoben, so wird schliesslich das Blei durch das am Boden des Kessels angebrachte Ausflussrohr nach und nach in die gusseiserne Form als reines Handelsblei abgelassen. Bei einem gleichzeitigen Betrieb von zwei Entzinkungskesseln kann im Raffinirofen sofort die Entzinkung von Neuem beginnen, sobald der Abstrich aus dem Armbleikessel erfolgt ist.

Die Abstriche aus dem Raffinirofen sowohl, wie der Bleischaum aus dem Armbleikessel werden, wenn sich grössere Mengen davon angesammelt haben, vorerst in den Raffinirofen zurückgegeben, um aus ihnen noch eine nicht unbedeutende Menge Blei auszuscheiden, welches dann erst, an Gewicht und Volumen erheblich vermindert, als bleiischer Voratz für die Erzarbeit verwendet. Gemahlen liefert der Raffinirabstrich auch ein sehr beliebtes Material zu Firnissanstrich und kann somit theilweise ein Handelsproduct abgeben. Bei der Entzinkung vorgelaufenen zinkischen Armbleies fallen 94,20 Proc. Handelsblei und 5,80 Proc. Raffinirabstrich. Die gesammte Entzinkungsarbeit vom Einlaufen des zinkischen Armbleies in den Raffinirofen bis zum Abstrich des entzinkten Bleies erfordert im Durchschnitt 9 Stunden. Der ursprüngliche Zinkgehalt von 0,75 Proc. des zinkischen Armbleies reducirt sich nach 3 Stunden auf 0,16, nach 5 Stunden auf 0,01, nach 7 Stunden auf 0,0008, nach 9 Stunden auf 0,0002 Proc.

Zur Destillation des Reichschaumes wird der möglichst klar gehaltene Reichschaum mit 1 Proc. groben Holzkohlenpulvers gemengt, hierauf der Boden des Grapierofens (S. 276) mit einer dünnen Lage von wallnussgrossen Holzkohlenstückchen bedeckt und der Tiegel bis zum Rand mit Reichschaum gefüllt. Dann wird die inzwischen an ihrem Rande mit feuchtem Kitt, bestehend aus 1 Th. Thon, 1 Th. Ziegelmehl und 1 Th. Kokspulver, befestigte Haube *h* auf den Tiegel gesetzt, mit der Vorlage *k* verbunden und der Ofen mit Koks geheizt. Die Destillation beendigt, so wird die durch übergetriebene Zink in Gestalt eines Klumpens

Vorlage abgerückt, der Rost des Windofens von der Schlacke und Asche geräumt, dann Ofenschacht schliessende Kranz und Deckel zusammen aufgezogen und so schnell als möglich die Haube vom Tiegel abgehoben, da die Haube, sobald sie abkühlt, fest am Ofenbleib bleibt und bei Entfernung derselben entweder sie selbst oder auch der Tiegel der Zerkümmern ausgesetzt ist. Sobald der Tiegel etwas abgeraucht ist, wird vorerst der durchlöcherter Kelle der auf der Oberfläche des ausgeschiedenen Reichbleies liegende Rest von Holzkohle und unreducirtem Schaum abgehoben und dann zum Auskellen des Reichbleies in gusseiserne Pfannen geschritten. Nach Beendigung dieser Arbeit wird eine neue Menge Holzkohle, wie zu Anfang, in den Tiegel geworfen und sofort die neue Post aufgeschoben. Vom vorgelaufenen Reichschaum werden ausgebracht:

100 Proc. Reichblei mit 0,0186 Proc. Gold- und 7,35 Proc. Silbergehalt,
Tiegelgekrätz mit 0,0112 Proc. Gold-, 4,608 Proc. Silber- und 3,5 Proc. Kupfergehalt,
metallisches Zink,
Zink in 7,22 Proc. Zinkstaub und Zinkgekrätz.

Der wiedergewonnene Zink berechnet sich auf das in dem Reichschaume zur Destillation erlaufen dieses Metalles zu 74,4 Proc. im metallischen Zink und zu 16 Proc. mit Zinkstaub, überhaupt zu 90,4 Proc., sowie weiter auf das Gesamtvorlaufen dieses Metalles bei der Destillation zu 43,86 Proc. im metallischen Zink und 9,43 Proc. im Zinkstaub, also zu 53,39 Proc., bei regelrechtem Betriebe 50 Proc. vom vorgelaufenen Zink wieder ausgebracht werden. Der Zinkausbringen deckt vollständig die Kosten der Destillation.

Die Zinksilberung von Werkblei durch Elektrizität¹⁾, sowie die elektrolytische Gewinnung des Silbers aus den Erzen haben bis jetzt noch keine nennenswerthe Leistung erlangt.

Die elektrolytische Scheidung von Zink-Silberlegierungen wird in der Friedrichshütte die Zinkentsilberung unter Zusatz von Aluminium ausgeführt. Dabei muss das Einrühren des Zinks rasch ausgeführt werden, am besten mit Hilfe eines kleinen, elektrisch angetriebenen Rührwerkes, wobei die Oberfläche des Zinks möglichst wenig bewegt wird. Die verwendete Dynamomaschine liefert mit 20 Amp. und 15 Volt. — Die Bäder zur Elektrolyse sind viereckige Gefässe aus starkem Kiefernholz von 75 cm Länge, 60 cm Breite und 70 cm Tiefe (Fig. 243 und 244). Dieselben sind mit 2 mm Bleiblech ausgeschlagen. Im Innern ist die Auskleidung aus schwachen kiefernen Brettern angebracht, welche dazu dienen

Fig. 243.

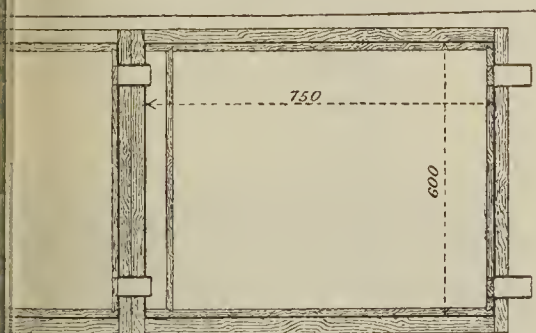
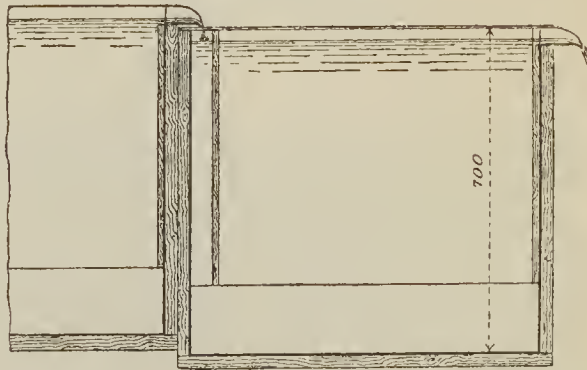


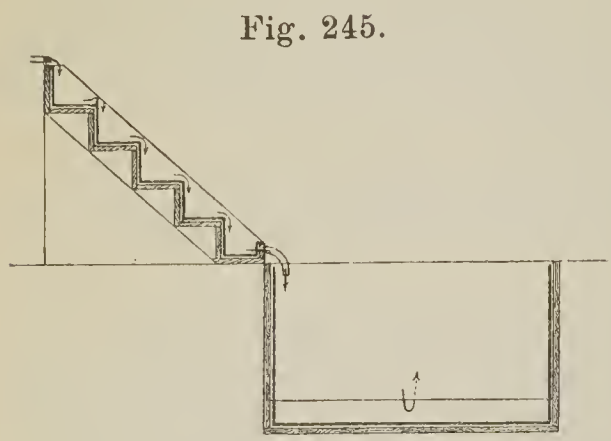
Fig. 244.



um einerseits Beschädigungen des Bleibelages beim Einhängen der Elektroden zu vermeiden, andererseits das Auftreten von vagabundirenden Strömen zu vermindern. An der vorderen Kopfseite ist die Holzauskleidung einige Centimeter von der Wandung abgehoben, in den hierdurch entstehenden Zwischenraum fällt die anlaufende Lauge, so dass sie in der eigentlichen Zelle aufsteigen muss. Der Einsatz lässt unten einen 15 cm hohen Raum frei, in welchem sich die Anodenschlämme ansammeln. Die 8 Badzellen sind in zwei Batterien terrassenförmig aufgestellt, um den Laugenumlauf zu ermöglichen. Am hinteren Ende einer jeden Batterie ist eine Reinigungstreppe (Fig. 245) angebracht.

¹⁾ J. 1882, 1171; 1884, 181; 1885, 1339; 1887, 428; 1897, 364; 1898, 199.

Ueber die Stufen dieser Treppe rieselt der Elektrolyt in beständigem, gleichmässigem und dünnem Strom herab, nachdem er die Bäder verlassen hat. Hierdurch wird eine fortwährende, sehr innige Berührung mit der Luft hervorgebracht, wie sie besser durch das Einblasen von Luft nicht erzeugt werden kann. Die oberste und unterste Stufe



Treppe sind zu flachen Bassins ausgebildet, in welchen sich etwas Zinkoxyd befindet, auf welchen liegen auf der Treppe Abfälle von Zink. Es müssen also die etwa in der Zinkvitriol-Lösung auf dem Wege durch die Bäder gelösten Mengen schädlicher Metalle hier abgesetzt werden, und da die Laugen über diese Stufen immer wieder geführt werden, behalten die Laugen eine vorzügliche Reinheit. Es liegt der Schwerpunkt der ganzen elektrischen Zinkraffinerie in Bezug auf Vermeidung von Schwamm

in der Erhaltung eines peinlich sauberen Elektrolyten, d. h. eines solchen, in welchem fremde Bestandtheile, namentlich Eisen, Kupfer und Arsen sich nicht vorfinden; in mässiger Menge suspendirte Theile von ausgefällten Metallen, wie Eisen, schaden wenig oder gar nicht. — Die gereinigten Laugen fallen in einen Sammel- oder Klärsumpf, in welchem sie zunächst ab- und dann aufsteigend die ausgefällten Bestandtheile absetzen, und kehren dann durch ein Laugengerinne zum Klärsumpf zurück. Von hier aus werden sie durch eine Dehne'sche Membranpumpe in einen Hochbehälter gehoben, von wo sie den Umlauf von Neuem beginnen. Der Hochbehälter ist ein Rost aus Bleiröhren angebracht, durch welchen man sowohl kaltes als kaltes Wasser aus der Wasserleitung führen und so die Laugen nach Belieben erwärmen oder abkühlen kann. — Zur Herstellung der Anoden wird die Zinklegirung in 1 cm dicke und 20 bis 30 kg schwere Platten gegossen. Ein Ohr sitzt 1 cm höher als das andere, damit auf der negativen Schiene eine Unterlage angebracht werden kann, ohne dass die Platte schief in der Zelle hängt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung der Anodenlegirung:

Ag	6,30 Proc.
Pb	1,96
Cu	8,58
Bi, As, Sb	Spur
Ni und Co	0,98
Al	0,56
Fe	0,24
Cd	0,10
Zn (Rest)	81,28

Man lässt die Anode so lange in dem Bade hängen, bis sie gänzlich zu zerfallen beginnt. Die Rückfälle werden dann von anhaftenden Schlämmen befreit und beim Giessen von neuem wieder mit eingeschmolzen. Die Kathoden sind entsprechend der elektrolytischen Raffinerie dünne Häute von Elektrolytzink, welche besonders zu diesem Zwecke auf sog. Mutterblechen niedergeschlagen werden. Es ist aus gewalztem Zinkblech geschnitten, an dem man oben zwei Streifen zur Aufhängung an eine Kathodenleiste stehen lässt. Diese Leiste ist eine hölzerne Leiste von 25 mm quadratischem Querschnitt, die an ihrer Unterseite einen Zinkblechstreifen trägt, welcher an einer Seite bis zum Ende, an der anderen Seite nicht reicht. Die Leiste wird so aufgehängt, dass auf der negativen Leitungsschiene Kupfer, auf der positiven Holz aufliegt. Um das Herumwachsen des Niederschlages um die Kanten der Mutterbleche zu verhindern und ein leichtes Abziehen der Kathoden zu ermöglichen, werden diese in einem Rahmen aus geschlitzten Holzleisten umsteckt. Ein Einfetten der Mutterbleche, bei der Kupferraffination geschieht, ist nicht erforderlich, da ein dichter Niederschlag von gewöhnlichen Walzzink nicht fest haftet, sich bei Erreichung einer gewissen Stärke selbst ablöst. Die Streifen zum Anhängen werden aus Zinkblech geschnitten, gebogen

ene Schlitzte oder Zinkhäute eingehakt. In jeder Zelle finden 6 Anoden und 5 Kathoden den von etwa 5 cm Platz, die Mutterbleche werden beliebig an Stelle der letzteren in der gleichen Anzahl eingehängt. Der Elektrolyt besteht aus einer Lösung von Zink. Versuche zeigten jedoch, dass Schwammbildung bei den verschiedenen angewandten Elektrolyten (vgl. S. 274) ebensowohl wie bei einfacher Zinkvitriollauge auftrat, sobald Verunreinigungen in den Laugen zunahmen. Von dem Gesichtspunkte der Verbesserung der Fähigkeit sind solche Zusätze aber berechtigt und wirken so indirect auf einen günstigen Verlauf des Processes. Die angewandte Stromdichte beträgt 80 bis 90 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche, um diese aufrecht zu erhalten, ist bei gewöhnlicher Temperatur eine elektromotorische Kraft von bis 1,45 Volt in jeder Zelle erforderlich. Es wurde aber auch schon bei Stromdichten von durchschnittlich 30 Amp. auf 1 qm ein durchaus einwandfreies Zink erhalten. Damit ist die mehrfach aufgestellte Behauptung widerlegt, dass Schwammbildung nur bei Stromdichten von über 100 Amp. auf 1 qm vermieden werden könne. Bei der im Vergleiche zur deutschen Raffination hohen Stromdichte und der dadurch bedingten schnellen Arbeit ist der erforderliche Metallstock in den Bädern nicht gross. Die Anoden hängen 4 bis 6 Tage, die Kathoden 2 bis 3 Tage in den Bädern. Die Entfernung der Schlämme aus den Bädern erfolgt alle 8 bis 10 Tage. Die Anodenschlämme enthalten alle neben dem Zink in der Legirung enthalten gebliebenen Bestandtheile in entsprechend angereichertem Maasse. Auch etwas Zink, bez. Zinkblech, welches von den zerfallenden Platten abgebröckelt ist, ist noch darin vorhanden. Zur Reinigung desselben werden die Schlämme zunächst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Dann gehen alle in dieser löslichen Bestandtheile in Lösung, so dass schliesslich neben 30 bis 40 % Silber nur Blei und Kupfer zurückbleiben (J. 1897, 370).

Die elektrische Silberraffinirung nach Möbius¹⁾ bewährt sich. Die Zink- und Silberscheideanstalt in Frankfurt verwendet getheerte Holzbottiche von etwa 1,5 m Weite und etwa 3,75 m Länge. Jeder dieser Bottiche ist durch Querbretter in 7 Abtheilungen getheilt, jede Abtheilung enthält 3 Anodenreihen und 5 Kathoden. Die Anoden hängen in Leinwandsäcken, die Kathoden frei in den Bädern. Um auf den Badrändern hin und her fahrbaren Rahmen sind hölzerne Abstreicher angebracht, welche die auf den Kathoden anwachsenden Silberkrystalle abbrechen, um den Betriebes Kurzschlüsse zu verhüten und die Lösung in Bewegung zu erhalten. Unter den Elektroden, fast den ganzen Bodenraum des Zersetzungsabtheiles einnehmend, steht ein mit Leinwandboden versehener Kasten, in welchen sich die Hauptmasse der durch die Abstreicher zu Boden fallenden Silberkrystalle sammelt. Die Abstreicher (Fig. 246 bis 248) bestehen aus Zinksilber-Platten in einer Dicke von

Fig. 246.

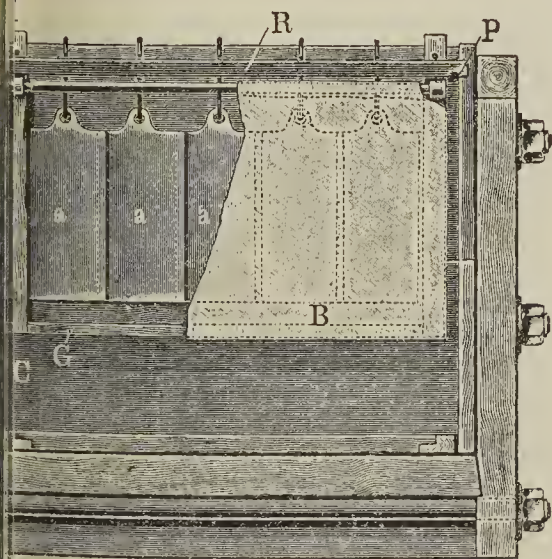
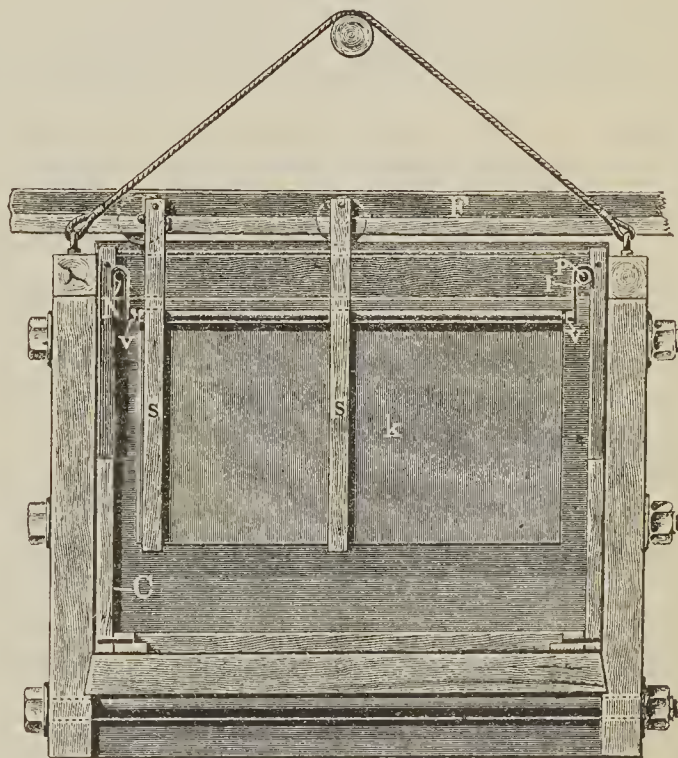


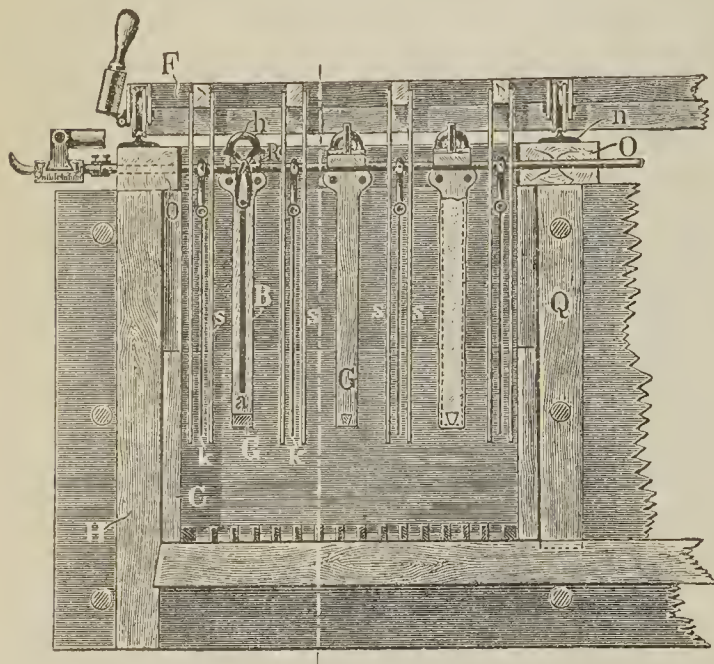
Fig. 247.



J. 1888, 347; 1891, 252; 1892, 234; 1895, 303 u. 330; 1896, 304; Borchers: Elektrolyse S. 224.

etwa 6 bis 10 mm. Unter Vermittlung von Doppelhaken *h* werden diese Elektroden an einen Metallrahmen *R* eingehängt. Derselbe dient als Halter für die Anoden und vermittelt die Stromzuleitung zu denselben. Zu diesem Zwecke steht er an der einen Seite mit der Leitung *P* direct in Verbindung. Gegen die negative Leitung *N* ist die Elektrode durch eine Isolirschicht *I* geschützt. — Nach Auflösung des Silbers als Silberpulver zurückbleibende Gold von den Kathoden abfallenden Silber zu halten, sind die Anoden mit Beuteln *B* aus Filtertuch umgeben.

Fig. 248.



Kupferstab aufgesetzt ist. Diese Anordnung gestattet es, auch die Leitung, welcher die Kathoden nicht leitend verbunden sein dürfen, zum Festklammern letzteren mit zu benutzen. Die Leitungen *P* (+) und *N* (−) bestehen aus dünnen Kupfer-, Messing- oder Bronzestäben. — Die Einzelabtheilungen des mehrkammerigen Troges sind hintereinander geschaltet. Die Abstreichtafeln bestehen aus Holzstäben *s*, von denen für jedes Kathodenblech zwei vorgesehen sind. Sie greifen nach Art einer Zeugklammer von oben über die Kathoden. Als Halter und Bewegungsvorrichtung dient ein rostähnlich geformter Rahmen, welcher auf dem Geleise *n* fährt, das auf Querleisten des auf die oberen Beuteln aufgelegten Rahmens *O* befestigt ist. Den Antrieb erhalten diese Rahmen von den kurzen Seitenstäben desselben durch Excenter hin und her geschoben auf einer Schiene. Als Sammelkasten für den Silberschlamm dient ein flacher Kasten, jedes Trogabtheil mit einigem Spielraum eingepasster Holzkasten *C*. Von den Seitenwandungen aus führen einige Leisten nach oben, so dass er mit Hilfe eines Hebels an dem Elektrodenrahmen befestigt und mit diesem aus dem Bade gezogen werden kann. Den Boden bildet ein aus Leisten zusammengefügtter Rost. Vor dem Einsetzung überzieht man diesen Boden mit grobem Filtertuche (Sack- oder Packtuch), welches die Silberkrystalle beim Herausheben des Kastens in diesem halten soll.

Die Bäder werden mit einer schwachen Lösung von angesäuertem Silbernitrat oder mit Salpetersäure gefüllt, oder man beginnt die Arbeit mit einer stark verdünnten Salpetersäure. Die genaue Innehaltung einer bestimmten Stromdichte ist nicht so wichtig wie bei anderen electrolytischen Processen. Besonders anfangs, so lange die Lösungen noch verhältnissmässig arm sind, kann man mit sehr hohen Stromdichten arbeiten; man geht bis über 300 Amp. 1 qm. Während des Betriebes reichert sich im Elektrolyten allmählich das Kupfer des Anodenmaterials (das Blicksilber hat einen Feingehalt von etwa 95 Proc.) an, so dass die Elektrode durchschnittlich einen höheren Kupfer- als Silbergehalt zeigt. Ersterer beträgt etwa 0,5 Proc. neben 0,1 bis 1 Proc. freier Salpetersäure. Mit steigendem Kupfergehalt der Salpetersäurezusatz zu vermehren und die Stromdichte bis auf etwa 200 Amp. herabzumindern. Der Verbrauch an elektromotorischer Kraft beläuft sich auf 1,4 bis 1,6 kWh für jede Zelle. In jeder der Abtheilungen würden sich bei einer Stromstärke von 150 Amp.

Kathodenfläche 0,75 m) in 36 Stunden 21,6 k Silber von der Anode auf die Kathode lassen. Hängt man nun 3 Reihen zu 5 Platten in die Bäder, so wird man, die lösliche Menge zu etwa 1,5 k in jeder Platte angenommen, fast das ganze in den Betrieb ein- Silber während dieser Zeit auf die Kathoden übergeführt haben. Die Goldgewinnung vollständig und die Arbeit geht ganz ohne Gasentwicklung vor sich. Trotz hoher Hitze ist die Erwärmung der Laugen, wegen der vorzüglichen Leitungsfähigkeit der Laugen und des Elektrolyten, wegen der guten Bewegung der Lösung durch die Abstreicher geringe. Alle 24 Stunden pflegt man die in die Bäder eingehängten Apparatheile an ihren Stellen zu heben und mit ihnen auch die Sammelkästen für den Silberschlamm. Letztere nachdem über den Bädern die Lauge abgetropft ist, von dem Elektrodenrahmen abgenommen in die Waschvorrichtung für den Silberschlamm entleert zu werden. Das Entleeren geschieht durch Ausstossen einiger Holzdübel, welche den mit Filtertuch bedeckten Boden in dem Sammelkasten festhalten. Das abgespülte Silber wird hydraulisch gepresst, getrocknet und wie üblich eingeschmolzen. Je nach dem Goldgehalte des verarbeiteten Silbers werden wöchentlich ein- oder zweimal auch die Anodenkästen entleert.

Seit dem J. 1886 ist das Verfahren auf dem Pennsylvania-Bleiwerke im Betriebe. Das Erz enthält 2 Proc. Blei u. dgl. enthaltende Silber wird als 1,3 cm dicke Anodenplatten in die Bäder gehängt. Der Boden ist mit Kautschukplatten belegt. Jedes Bad ist 3,35 m lang, 60 cm hoch und 50 cm tief; jede einzelne Zelle 60 cm lang und 45 cm breit. Als Elektrolyt dient eine Mischung von Silber- und Kupfernitrat in verdünnter Salpetersäure. Der geringe Säuregehalt ist 1 Proc. genügt, um der Ausscheidung von Kupfer vorzubeugen; an Säure wird trotz- dem jede Zelle alle 24 Stunden 1 Pint (= 0,57 l) verbraucht. — In jedes Bad werden Platten aus dünnem Silberblech so gehängt, dass sie mit 3 Anoden abwechseln. Der Raum zwischen Kathode und Anode beträgt etwa 43 mm. Die Stäbe, an denen Kathoden hängen, ruhen auf den Hauptleitungsstäben, welche längs der Tankseiten angebracht sind. Auf derjenigen Seite des Bades, wo der Strom in die Anoden eintritt, sind die Enden der Anoden durch Kautschuk isolirt, während auf der andern Seite das Umgekehrte stattfindet. Der elektrische Strom hat 180 Amp.; er tritt in jedes Bad durch 3 Anoden, es beträgt die Stromdichte also 60 Amp., und, da er zu jeder Breitseite von jeder Anode eintritt, um durch die Lösung zur Kathode zu gelangen, auf diesem Wege noch 30 Amp. Die Bäder sind in Reihen derart geordnet, dass der ganze Strom durch jedes Bad geht. Jede Anode hängt in einem Musselinsack, der das ungelöst bleibende Metall sammeln kann in Form eines schwarzen Schlammes abfällt; es ist dies das gesammte Gold und Wis- sentlich wie der grössere Theil des Bleies als Hyperoxyd, zusammen mit etwas Silber und Kupfer. Das System von Anoden, Kathoden und Säcken ist auf einen kastenförmigen Rahmen ein Stück Tuch gespannt, um das ausgeschiedene Silber zu sammeln, welches von den Platten durch hölzerne Kratzer abgeschabt wird. Die Stromdichte beträgt etwa 200 Amp. auf Kathodenfläche. Das ausgeschiedene Silber wird mit heissem Wasser ausgewaschen, um es von der kupferhaltigen Lösung zu vertreiben, und dann in einer grossen Graphitretorte geschmolzen, welche 560 k zu fassen vermag. Der Goldschlamm wird geschmolzen, granulirt und mit Säure geschieden und ergibt Gold von 996 bis 998 Feinheit.

Reich (J. 1895) hat ferner vorgeschlagen, die Kathode als Silberband über Rollen

Amalgamation. Die Gewinnung des Silbers durch Quecksilber oder der Amalgamationsprocess wird bei sehr silberarmen Erzen (auch bei silberhaltigem Kupfer- Erz oder Speise u. dgl.) angewendet.

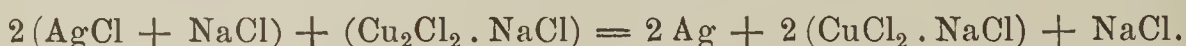
Nach dem früher in Europa gebräuchlichen Verfahren¹⁾ setzte man zu den zu amalgamirenden Erzen Proc. Kochsalz und röstete das Gemenge, um Antimon und Arsen zu verflüchtigen. Die gegenseitige Einwirkung des Kochsalzes und gerösteten Schwefelkieses entstand ein saures Natrium, Eisenchlorid und Schwefligsäure; ferner Kupfersulfat, Ferrisulfat, und ein noch unveränderter Theil des Schwefelsilbers zu Silbersulfat oxydirten, während die Kupferoxydsalzen reducirt wurden. Durch die Einwirkung des noch unveränderten Koch- salzes bildete sich Chlorsilber und schwefelsaures Natrium. Auch die übrigen Metalle wurden in Silbermetalle verwandelt. Die braune Masse wurde nach dem Rösten gemahlen und auf die Rührfässer gebracht, in denen sie mit Wasser, Eisenstückchen und Quecksilber gemengt wurde. Stunden lang herumgedreht wurden. Durch das Eisen wurden die Metalle regulinisch gemacht, so dass sie sich mit dem Quecksilber zu Amalgam verbanden. Das Amalgam

In Freiberg trat 1858 die nasse Silbergewinnung durch Auslaugen nach Augustin (Kochsalzlaugerei) an die Stelle der bis dahin üblichen Amalgamation.

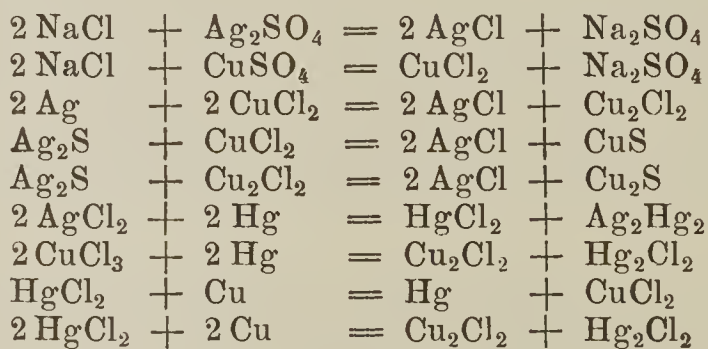
sammelte sich im unteren Theile der Fässer an und wurde durch einen zwillichen Sack in Tröge abgelassen. Zur Trennung des überschüssigen Quecksilbers vom Silberamalgam der Sack darauf zugeschnürt und zwischen Brettern ausgepresst. Das in dem Sack bleibende feste Amalgam, welches etwa 11 Proc. Silber und 3 bis 4 Proc. Kupfer enthielt, zum Ausglühen auf eiserne Teller eines Quecksilberdestillirapparates gebracht. Das kupferne Silber, Tellersilber (Anquicksilber, Amalgamirmetall) blieb zurück.

Die amerikanische Amalgamation ist in Mexiko, Peru, Chile und mehreren Staaten der Union üblich. Das gepochte Erz wird in die Erzmühlen (Arrastras) und unter Zusatz von Wasser gemahlen. Der dünnflüssige Schlamm gelangt nun auf eine Steinplatten ausgelegten Hofraum (Patio), der etwas abschüssig ist, damit das Regenwasser abfließen kann. Der Erzschlamm, welchem man 2 bis 5 Proc. Kochsalz zusetzt, wird von Maulthiere oder Pferde tüchtig durchtreten. Nach einigen Tagen setzt man Magistergerösteten Kupferkies, also wesentlich Kupfersulfat hinzu, lässt auch diesen einkneten und sodann nach und nach Quecksilber hinzu, ungefähr das Sechsfache von dem in dem Erz enthaltenen Silber. Das Durchtreten wird einen Tag um den andern 2 bis 5 Monate lang wiederholt, bis die Entsilberung beendet zu sein scheint, darauf wird der Quiekbrei in ausgenutzten Cisternen verwaschen, um das Amalgam zu scheiden, welches durch Pressen in Zwillingsmahlern vom überschüssigen Quecksilber befreit und unter Luftverdünnung destillirt wird.

Bei der Tinaamalgamation in Bolivia wird das Erz chlorirend geröstet, dann die Tina mit der heissen, ziemlich concentrirten Salzlösung erwärmt. Hier werden das Silber und die im Röstgute enthaltenen Sulfate des Kupfers, Eisens und Zinks durch einen Theil Chlornatriums in Chloride verwandelt bei Bildung von Natriumsulfat. Die heisse Lösung des unzersetzten Theiles des Chlornatriums im Vereine mit den übrigen Metallchloriden wirkt auf das Chlorsilber ein, so dass im Liter der Tinaflüssigkeit etwa 0,15 bis 0,3 g Chlorsilber gelöst sind:



Das Chlornatrium wirkt nun wieder lösend auf neue Mengen Chlorsilber, während die gebildete Kupferchlorid durch weitere Aufnahme von Kupfer in Chlorür übergeführt wird, so dass obiger Vorgang sich erneuert, bis alles Chlorsilber nach und nach zu metallischem Silber umgewandelt ist, welches von dem vorhandenen Quecksilber als Amalgam aufgenommen wird. — Der Chlorsilber selbst mag nur eine „prädisponirende“ Wirkung zugeschrieben werden, d. h. es wirkt durch seine grosse Anziehungskraft zu metallischem Silber beschleunigend auf den Reductionsvorgang durch Kupferchlorür, ohne selbst an einer chemischen Umsetzung, wie im Patioprocesse, Theil zu nehmen. Beweis hierfür ist der geringe Quecksilberverlust, sowie auch das Fehlen seiner Verbindungen in der Tinaflüssigkeit und in den sogen. Relanes (J. 1891). — Nach Blanca finden folgende Reactionen statt:



Bei der in Amerika allgemein üblichen Silbergewinnung durch Amalgamation geht man von Rammelsberg Kupferchlorid und Silber, Kupferchlorür und Chlorsilber: $2\text{CuCl}_2 + 2\text{Ag} = 2\text{AgCl} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$. Schwefelsilber wird von Kupferchlorid bei Siedehitze vollständig gelöst: $\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuCl}_2 = 2\text{AgCl} + \text{CuS}$. Chlornatrium wirkt lösend auf Chlorsilber und beschleunigt den Zersetzungsprocess. Kupferchlorür und Schwefelsilber geben Chlorsilber und Natriumsulfuret: $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 = 2\text{AgCl} + \text{Cu}_2\text{S}$. Löst man den Kupferchlorür zuvor in Chlorwasser auf, so geht die Umwandlung schneller vor sich, aber es bleibt eine Menge Chlorsilber in der Flüssigkeit. Fügt man dem abgeschiedenen Gemenge Zink hinzu und erhitzt die Kochsalzlösung, so bleibt ein Gemenge von 2 At. Silber und von 1 Mol. Cu_2S zurück. Kupferchlorid und Silberarsen geben rasch Schwefelkupfer und Arsenchlorür: $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{CuCl}_2 = 3\text{CuS} + 2\text{AsCl}_3$. Gegenwärtig enthält der bei der Einwirkung von Kupferchlorid auf Schwefelantimon, Sb_2S_3 , gebildete grüngraue Absatz neben Schwefel und Kupfer viel Antimon, sowie Chlor und Sauerstoff, was auf die Zersetzung des Antimonchlorides durch Wasser und Bildung von Oxychlorid. Dabei bleibt aber ein grosser Theil Antimon in der Flüssigkeit, welche Schwefelsäure enthält. Da die Menge des abgeschiedenen Kupfer und Chlor in dem Verhältniss wie im Chlorür ergibt, so darf man annehmen, dass der Rest des Chlors oxydirend auf einen Theil Schwefel gewirkt habe. Kupferchlorür und Schwefelantimon verhalten sich ähnlich; nur scheint das Kupfer ganz oder

metallisch in der Abscheidung vorhanden zu sein, welche gleichfalls Antimonoxychlorid während sich aus dem kupferreichen Filtrat beim Stehen Antimonsäure absetzt. Beide Rothgültigerze werden durch Kupferchlorid zersetzt; in der abgeschiedenen Masse, welche rotherze schwarz, beim Antimonerze grau aussieht, findet sich das Silber, der Schwefel Antimon, Arsen nur zur Hälfte. Das Silber ist bei lichtigem Rothgülden nur zum Theil, beim ganz als Chlorsilber vorhanden; der Rest des Niederschlages besteht aus Schwefel und freiem Schwefel.

In den gebräuchlichen Arten der Amalgamation behandelt die eine das Erz mit Wasser, und Quecksilber bei Gegenwart von Eisen oder Kupfer, die andere benutzt Wasser, Kupferchlorid und Quecksilber. Die erste Methode erscheint im Tinaprocess, eine Bottich mit eisernem Boden, im Cazo- oder Calderonprocess, welcher, unter Kochsalz, Holz- oder Steingefässe mit kupfernem Boden, und im Washoe process, eiserne Kessel und Läufer anwendet. Die beiden letzten Verfahren nehmen Wärme zu. Die zweite Methode findet ihren Ausdruck im erwähnten Patioprocesso, dessen unterstes Merkmal die Anwendung des Magistrals ist. Die Wahl der beiden Hauptverfahren wird durch die chemische Natur der Erze bedingt. Das erste verlangt, dass wenigstens die Hauptmasse Silbers gediegen sei, wie dies in den Pacos in Peru, den Metas calidos in Chile, den Erzen in Mexiko der Fall ist, welche oft auch Chlor- und Bromsilber enthalten. Das Silber wird als Chlorsilber bei Gegenwart von Kupfer oder Eisen aber ebenfalls in Amalgam ver-

wandelt. Die in grösseren Teufen vorhandenen Schwefelverbindungen, Silberglanz, andere silberhaltige Fahlerze und Kiese sollen nur durch den Patioprocesso zu Gute gemacht werden können. Obwohl nun Rammelsberg's Versuche lehren, das Schwefelsilber und Rothgültigerze unter günstigen Bedingungen von Kupferchlorid zersetzt werden, so ist es doch sehr zu empfehlen, dass der Process im Grossen aus geschwefelten Silbererzen ein vollständiges Silbererz gestattet.

Der Krönke process, welcher im nördlichen Chile in neuerer Zeit eingeführt ist, bei welcher Fässeramalgamation, bei welcher Kupferchlorür, Zink und Quecksilber die wirkenden Bestandtheile sind. Hier ist die Luft fast ausgeschlossen und die Amalgambildung erfolgt in wenigen Stunden. Obige Versuche lassen es als zweifellos erscheinen, dass dadurch eine vollständige Zersetzung der geschwefelten Erze erzielt wird. (J. 1893, 326.)

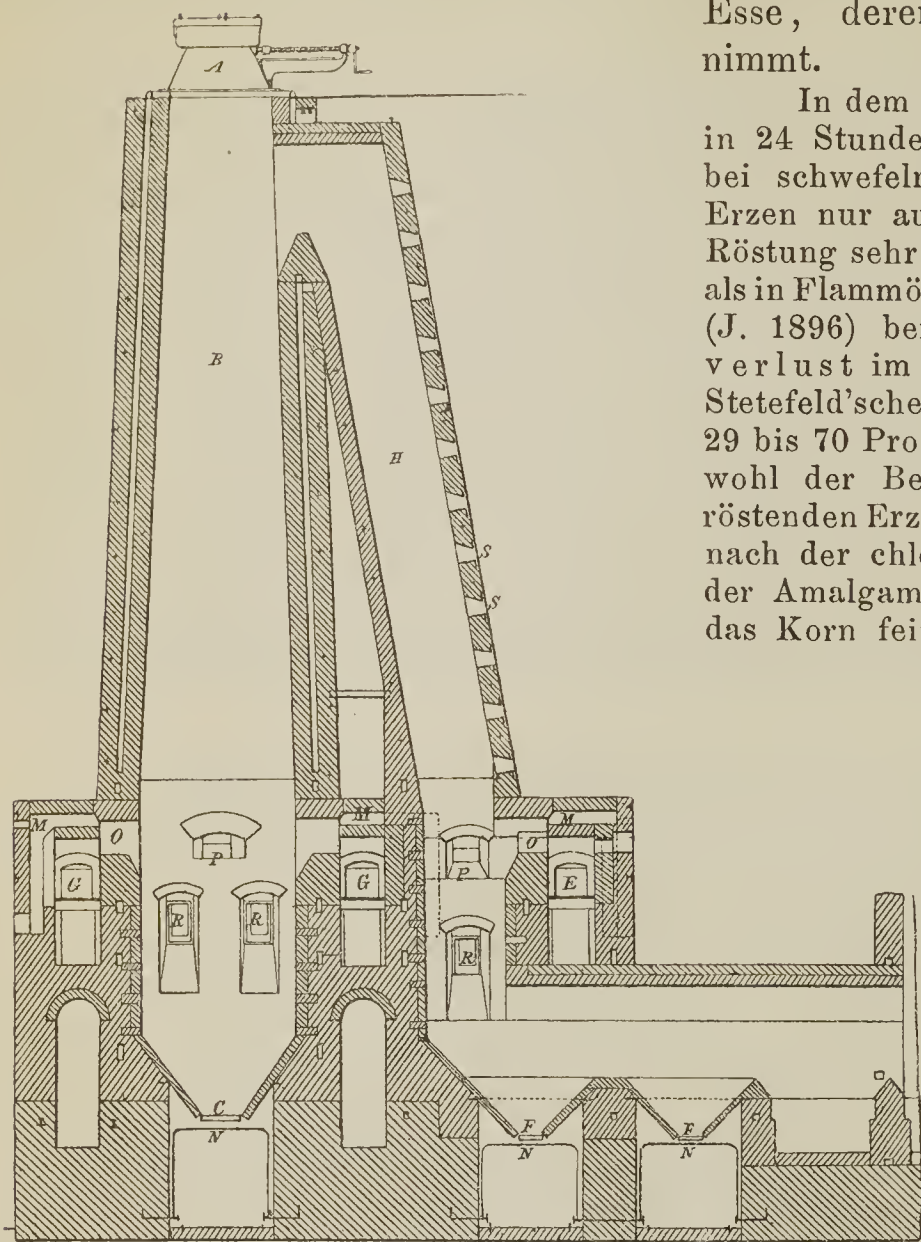
In Honduras werden besonders Patioprocesso und Washoe process angewendet (J. 1893, 321). In Mexiko herrscht der Patioprocesso¹⁾. Am besten eignet sich hierfür das Chlorsilber und die Silberglanze und Rothgültigerze. Die Erze müssen auf das Feinste zermahlen (Korngrösse ungefähr 0,007 mm), wobei ganz besondere Sorgfalt aufzuwenden ist, denn von dieser Operation sind die Betriebsresultate abhängig. Das Zermahlen geschieht mittels Mühlen („arrastras“), bestehend aus einem kreisförmigen Troge bis 3,5 m Durchmesser mit einem aus Basaltsteinen zusammengesetzten Boden, auf welchem vier Steine je ein Viertel des Gewichtes, bewegt werden, die durch ihre Schwere das Erz zu der gewünschten Feinheit zermahlen; die Achse ist mit wagrechten hölzernen Stangen versehen, an welchen die runden Steine mittels Ketten befestigt sind. Die Achse wird von Pferden oder Maulthieren durch mittels Wasserrad betriebene Räder gedreht. Die Mühlen verarbeiten etwa 1000 kg Erz täglich. (J. 1893, 323.)

Silbergewinnung durch Lösen und Fällen. Hierfür werden die Erze entweder für sich oder mit Kochsalz gemischt geröstet. Zum chlorirenden Rosten hat sich namentlich der Röstofen von Stetefeld bewährt. Das mit 2,5 Proc. Chlornatrium gemischte Erz rutscht in dem 9 bis 14 m hohen Schachte *B* (S. 286) nach unten, den bei *O* aus den Feuerungen *G* eintretenden Heizgasen entgegen, während bei *M* Luft eintritt. Thüren *P* und *R* dienen zur Beobachtung und Regelung des Betriebes. Das Röstproduct lässt man durch Oeffnen einer Thür *C* am Boden in Behälter *N* fallen und hier zur Vollendung der Chloration abkühlen. Die Gase entweichen durch den mit Schauöffnungen *S* und Hilfsöffnungen *E* versehenen Schacht *H*, um den Flugstaub in den Trichtern *F* abzusetzen. In diesen Oefen und hoher Durchsatzmenge sammeln sich 50 Proc. des Erzes in den Staubkammern an, wovon die erste Abtheilung der Flugstaubkammer 80 Proc.

Der Patioprocesso, bei welchem die Erze nach dem Zerkleinern im Freien ausgefällt und verarbeitet werden, wurde von Bartolomeo de Medina, einem Bergmann in Mexiko, erfunden, i. J. 1550 bekannt und in kurzer Zeit in ganz Mexico angewandt, ist also über 300 Jahre alt.

aufnimmt. Um eine Nachchlorirung des im Ofen nicht chlorirten Silbers zu vermeiden werden die Flugstaubkammern nur zeitweise entleert, die letzte Abtheilung des Ofens

Fig. 249.



gewöhnlich nur einmal in der Woche aus dieser abziehenden Röstgase treten in eine Esse, deren Höhe man nicht unter 100 Fuß nimmt.

In dem Ofen beläuft sich die Durchseignung in 24 Stunden bei schwefelarmen Erzen auf 100 t. bei schwefelreichen (Pyrit und Blende) Erzen nur auf 30 t. Der Silberverlust soll bei der Röstung sehr schnell vor sich gehen, geringer als in Flammöfen. Dagegen betrug nach Götting (J. 1896) beim chlorirenden Rösten der Silberverlust im Flammofen 0,7 bis 8 Proc. Silber. Stetefeld'schen Ofen 7 bis 11,6 Proc., in der 29 bis 70 Proc. Silber. — Letztere Zahlen bestätigen wohl der Bestätigung. Die Korngrösse des röstenden Erzes hängt von der Behandlung des Erzes nach der chlorirenden Röstung ab. Soll das Erz der Amalgamation unterworfen werden, so soll das Korn feiner sein, als wenn es einem anderen Verfahren (mit Natriumhydroxyd) unterworfen wird, da sonst das Quecksilber aus grobkörnigen Erzen nicht vollständig ausgetrieben lässt. (Vgl. J. 1897, 289.)

Augustin's Verfahren gründet sich auf die Lösung eines leicht löslichen Silberchlorürs, wenn Chlorsilber in einer überschüssigen concentrirten Lösung von Kupfer in der Wärme zugeführt wird, und die Fähigkeit des Kupfers, die concentrirte Lösung des

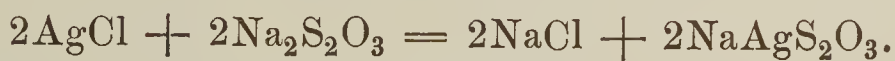
silberhaltigen Erzes zu binden, das Silber vollständig abzuscheiden. Die durch Pochen und Mahlen in Pulver verwandelten, wesentlich aus Schwefelkupfer, Schwefelsilber und Schwefelblei bestehenden Kupfersteine werden zuerst ohne Kochsalz geröstet; dadurch bildet sich zuerst Eisensulfat, dann Kupfersulfat und zuletzt bei höherer Temperatur Silberchlorid, wobei schon alles Eisensulfat und ein grosser Theil des Kupfersulfats bereits zersetzt ist, so dass das Röstgut nach Beendigung des Vorröstens aus Eisenoxyd, Kupferoxyd und kleinen Mengen von Kupfersulfat besteht. Darauf wird durch fortgesetztes Rösten mit Kochsalz das Silbersulfat in Chlorsilber übergeführt. Das Röstgut wird mit concentrirter Kochsalzlösung ausgezogen, wobei das Chlorsilber gelöst wird. Aus der Flüssigkeit scheidet man durch metallisches Kupfer das Silber und aus der sich bildenden kupferchlorürhaltigen Lauge das Kupfer durch Eisen ab. (Silber aus dem Röstgut abbränden s. Schwefelsäure.)

Ziervogel's Verfahren. Bei der Ziervogel'schen sog. Wasserlösung wird beim Rösten kein Kochsalz zugegeben. Das Röstgut, wesentlich aus Silberoxyd, wenig Kupfersulfat, viel Kupferoxyd und Eisenoxyd bestehend, wird mit Wasser ausgezogen, welches das Silber- und das Kupfersulfat auflöst. Aus der Lösung wird das Silber durch metallisches Kupfer niedergeschlagen und als product Kupfersulfat erhalten.

Mansfeld'schen wendet man dieses Verfahren zur Entsilberung der Kupfersteine an; weil das Auslaugen schneller von statten geht, weniger Röstkosten und Arbeitslohn, Verfahren von Augustin, dagegen ist die Röstung schwieriger auszuführen, es werden Steine erfordert und in der Regel bleiben reichere Rückstände. Bei Gegenwart von Arsen ist Ziervogel's Verfahren nicht anwendbar, weil sich beim Rösten Silberarseniat ammoniat bilden, die in Wasser unlöslich sind. Ein Bleigehalt verursacht dagegen Störungen, wodurch die Röstung erschwert wird.

In Amerika mehrfach angewandte Schwefelsäureprocess oder Dewey-Walter- besteht im Kochen der Sulfide mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch die Sulfide in Lösung geführt werden sollen. Das Silbersulfat ist in starker Schwefelsäure löslich, während Kupfersulfat unlöslich ist. In Folge des grossen Kupferhaltes der Sulfide (etwa 10 Proc. Kupfer und 33 Proc. Silber) bildet sich beim Digeriren der Sulfide eine reichliche Menge unlöslichen Sulfats. Nach dem Kochen gelangt die Masse in den Lösebottich, wo sie mit reinem Wasser, Waschwasser und schwachen Lösungen aus eigenem Betriebe behandelt wird. Hierdurch wird das Kupfersulfat und Silbersulfat in Lösung gebracht, welche in den Fällbottichen geleitet wird. Die Ausfällung des Silbers geschieht mit metallischem Kupfer. Ist die Lösung nach der Fällung des Silbers hinreichend an Kupfer reich, so wird die Krystallisirkasten abgelassen, woselbst das Kupfer als Kupfervitriol abgeschieden wird. Das gefällte Silber wird von Zeit zu Zeit aus den Fällkasten ausgehoben, filtrirt, gepresst und geschmolzen. Die Mutterlaugen werden durch Abdampfen concentrirt und dem Krystallisiren unterworfen, und die dabei schliesslich gewonnene Säure wird zum Auflösen der Sulfide verwendet. Der Rückstand im Lösekasten wird ausgehoben, gewaschen und, da er reich an Silber ist, nochmals mit Schwefelsäure ausgekocht. (291 u. 298.)

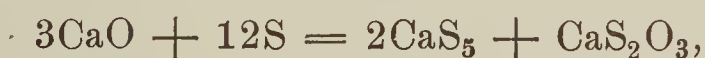
Indessen werden die Gold- und Silbererze in Californien und Nevada mit Natriumhyposulfit¹⁾ ausgezogen, nachdem sie mit etwa 3 Proc. Chlornatrium gewaschen sind:



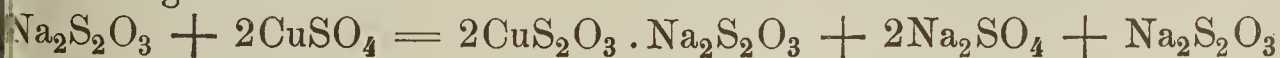
Man versetzt man mit Calciumsulfid-Lösung:



Das gefällte Schwefelsilber abgezogene Lauge wird wieder verwendet. Es ist zu achten, dass kein überschüssiges Schwefelcalcium vorhanden ist, da dieses das Niederschlagen des bereits gelösten Silbers als Schwefelsilber in den Lauge-Verfälschen würde; dieses Schwefelsilber würde durch das Hyposulfit nicht gelöst werden und somit verloren gehen. Enthält das Erz Gold, so ist es vorzuziehen, Calciumhyposulfit anzuwenden. Zur Herstellung desselben kocht man Calcium mit Schwefel:



man kochen und leitet Schwefligsäure so lange in die klare Lauge, bis das Sulfid in Lösung übergeführt ist, eine verdünnte Silberchloridlösung daher nicht mehr gefällt. Nach Russell werden Erze, welche das Silber an Arsen und Antimon gebunden haben, und aus welchen die edlen Metalle durch Auslaugen mit Natriumthiosulfat gewonnen werden können, entweder nach der Behandlung mit Thiosulfat oder in einer Lösung behandelt, welche durch Mischen von Thiosulfat mit einer Kupferlösung hergestellt wird. Am besten eignet sich Kupfersulfat. Es bildet sich folgende Gleichung:



das Kupferthiosulfat, in welchem das Kupfer leicht durch Silber ersetzt werden kann.

Natriumthiosulfatlösungen, welche man zur Laugerei in grossem Maassstabe anzuwenden enthält höchstens 2 Proc. Natriumthiosulfat; bei Erzen mit geringem Silbergehalte sogar bis auf 0,7 Proc. herunter. Die Laugen sind am wirksamsten bei Temperaturen

vgl. J. 1885, 144; 1886, 198; 1887, 438; 1891, 255; besonders 1893, 326; ferner

von 35° bis 50°. Da die Laugen sich allmählich zersetzen, so müssen sie durch zeitweisen Ersatz von frischem Natriumthiosulfat in ihrer ursprünglichen Wirksamkeit erhalten werden. Das Verhältniss der Natriumkupferthiosulfatlösung ist das Verhältniss von $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wie 1:3 bis 1:4. Man stellt die Lösung des Salzes entweder in besonderen Gefässen oder in den Laugegefässen selbst in dem Raume über der Erzschrift her. Bei rohen Erzen, welche saure Laugen liefern, enthält die Lösung 0,6 bis 1,2 Proc. Kupfersulfat. Bei Erzen, welche kalkhaltig (alkalisch) sind, 0,1 bis 0,33 Proc. Auf 1 k in der Lauge enthaltenen festen Natriumkupferthiosulfats rechnet man 115 bis 124 g Silber für 1 t Erz. — Die Schwefelnatriumlauge stellt man durch Auflösen von Schwefel in conc. Natronlauge in gusseisernen Gefässen bei einer Temperatur von 100° her. Die Menge des Schwefels, welcher in 10 Portionen in die Lauge eingetragen werden muss, soll $\frac{2}{3}$ des Gewichtes des Natrons sein. Die Schwefelcalciumlauge stellt man durch Kochen von Schwefel und Kalkmilch in gusseisernen Gefässen aus Gusseisen her.

Fig. 250.

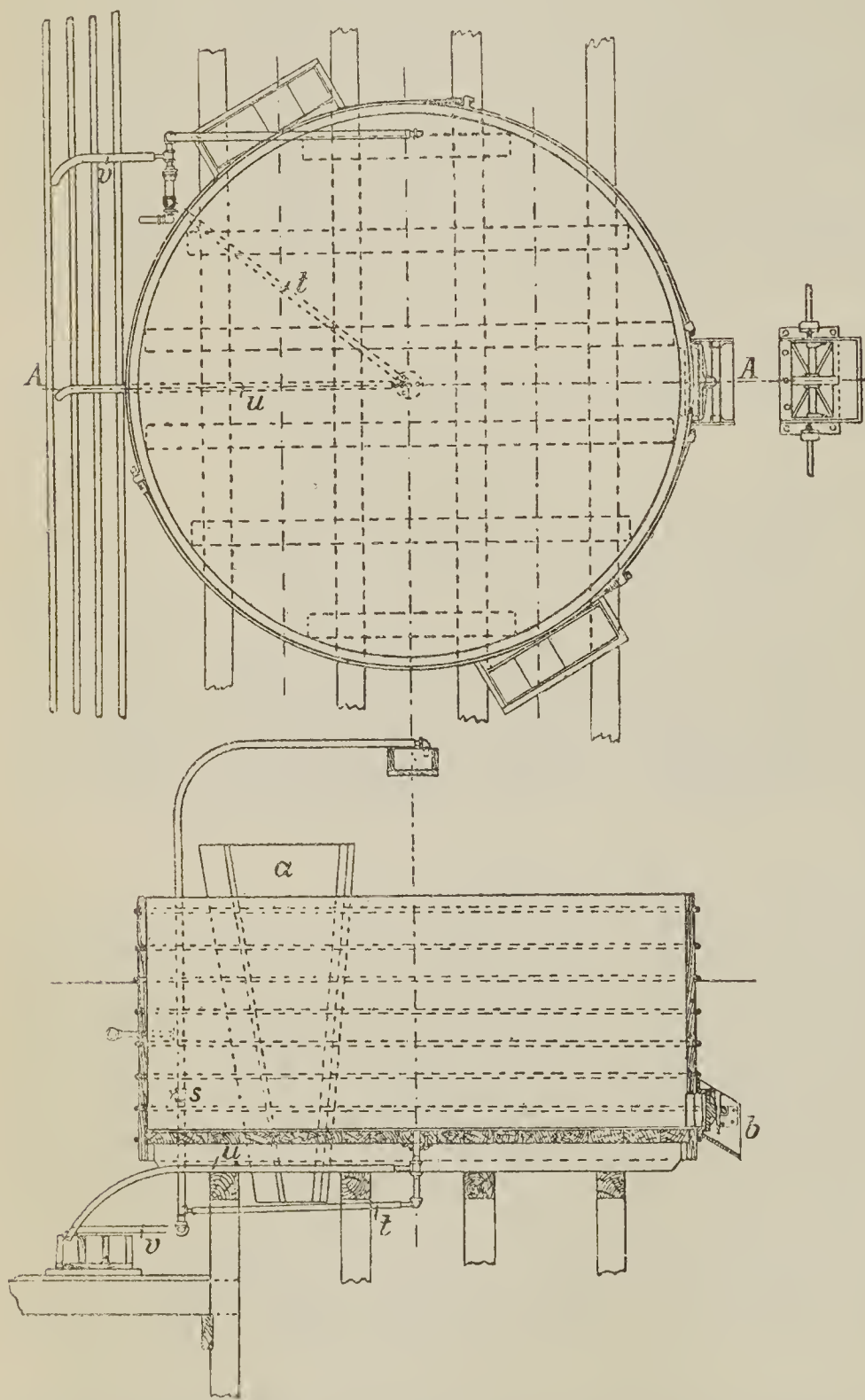


Fig. 251.

der Schlauch v , eine Fortsetzung des Schlauches t , geöffnet und der Schlauch u im letzteren Falle müssen v und u verstopft werden, während das Ventil s im seinen Theile des Rohres zu öffnen ist. Das Verschliessen der Schläuche geschieht durch

fässen aus Gusseisen hergestellt. Der Schwefel, $1\frac{1}{3}$ Th. rein und 10 Th. Wasser). Die Lauge soll mindestens 100° sein. Die Lauge enthält Schwefelcalcium als Calciumlaugegefässe werden gewöhnlich aus Holz hergestellt. Die Laugegefässe (Fig. 250) sitzen auf einem aus zwei liegenden Filterboden. Die Lauge besteht aus Matten, die die obere aus Segeltuch. Der Filterboden ruht auf einem Rohrstäbe, welche auf dem Boden des Fasses verschraubt sind. Zum Zweck der gleichmässigen Vertheilung der Flüssigkeit durch das Filter hindurch sind in den Fässern in den Rohrdurchbrechungen angebracht, welche einen Durchgang der Flüssigkeit gestatten. Die Einfuhr der verschiedenen Laugen in die Fässer geschieht durch darüber angebrachte Gerinne, das Auslassen der Flüssigkeit durch eine Oeffnung in der Mitte des Fasses, durch welche ein mit Asbest überzogenes Rohr aus Gusseisen durchgesteckt ist. Die Rohre sind in verschiedenen Abständen durch zwei Kautschukschläuche verschlossen. Der obere Schlauch führt die Flüssigkeit in das vor den Fässern befindliche dreitheilige Ablassgerinne. Der untere Schlauch t ist ein Körting'sches Strahlrohr, welches die Flüssigkeit in das vor den Fässern befindliche dreitheilige Ablassgerinne in das über den Fässern befindliche Gerinne (Einführungsgerinne) führen kann. Im ersteren Falle

Von den drei Abtheilungen des Ablassgerinnes führt die eine das erste Waschwasser in die Fällgefässe, die andere führt die silberhaltigen Laugen in die Fällgefässe und dient zum Wegleiten des metallfreien Waschwassers. Die ausgelaugten Erze werden mit Hilfe von Schaufeln aus den Laugegefässen entfernt, oder sie werden herausgehoben. Im ersteren Falle werden sie in die Lutte *a* geschaufelt, unter welcher sich Wagen zur Aufnahme befinden; im letzteren Falle werden sie durch das Gerinne *b* entfernt. — Die Fällgefässe sind cylindrische Holzbottiche von 3 m Durchmesser und 2,7 m Tiefe. Die Entfernung der Flüssigkeit geschieht durch ein Rohr, dessen Ausflussöffnung sich durch Drehung eines Hebels beliebig senken lässt.

Gerösteten Erzen werden zuerst mit kaltem Wasser behandelt, um die darin löslichen Verbindungen der unedlen Metalle zu entfernen. Dann folgt die Laugung mit Thiosulfat, schliesslich wieder eine Laugung mit Wasser. Bei dem Russel-Verfahren folgt nach der Laugung mit Wasser das Laugen mit Natriumthiosulfat zur Auslaugung des Chlors, dann das Laugen mit Natriumkupferthiosulfat zum Auslaugen des Silbers aus seinen Verbindungen, Arsen- und Antimonverbindungen, sowie aus Arseniaten und Antimoniaten des Silbers, soweit die letzteren nicht schon durch Natriumthiosulfat in Lösung gebracht sind, und endlich das Laugen mit Natriumkupferthiosulfat zum Auslaugen des Silbers aus seinen Verbindungen mit Arsen und Gold, soweit diese Körper nicht vom Natriumthiosulfat gelöst worden sind. Nach dem Laugen mit Natriumkupferthiosulfat folgt ein Nachlaugen mit Natriumthiosulfat und ein Laugen mit Wasser. Ungeröstete Erze werden beim Russel-Verfahren ohne Vorbehandlung mit Natriumkupferthiosulfat, dann mit Natriumthiosulfat und schliesslich mit Wasser

Laugung mit Wasser geschieht entweder von oben oder von unten. Das Laugen von oben wird angewendet, wenn nur geringe Mengen in Wasser löslicher Silberverbindungen in den Erzen enthalten sind, oder wenn die Lösung grösserer Mengen von Silber durch das Laugen von oben nicht unbequem ist. Man lässt in diesem Falle so lange Wasser in das Laugegefäss fliessen, bis es vollständig gefüllt ist, bis also auch der Raum über der Erzschrift im Wasser steht. Nach einiger Zeit lässt man die Flüssigkeit bis zur Oberfläche der Erzschrift ablaufen. Dann lässt man nach vorgängigem Verschlusse der Ablassöffnung frisches Wasser bis zur vollständigen Füllung des Laugegefässes Zutreten. Nach einiger Zeit lässt man die Flüssigkeit ablaufen, bis sie zur oberen Fläche der Erzschrift niedersinken und füllt dann wieder neues Wasser nach. Auf dieser Weise fährt man bis zur gänzlichen Entfernung der in Wasser löslichen Salze aus den Erzen fort. Das Laugen von unten wird angewendet, wenn Mangel an Wasser vorliegt oder wenn nur wenig Silber aus den Erzen ausgelaugt werden soll.

Das Laugen mit Thiosulfaten geschieht stets von oben. Bei rohen Erzen wendet man Natriumkupferthiosulfat an und lässt dann eine Laugung mit Natriumthiosulfat nach. Bei gerösteten Erzen, welche keinen Aetzkalk enthalten, wendet man zuerst Natriumthiosulfat, dann Natriumkupferthiosulfat und schliesslich wieder Natriumthiosulfat an, um dann das Auswaschen mit Wasser nachfolgen zu lassen. Enthalten die Erze Aetzkalk, so wendet man Natriumkupferthiosulfat an, welches Salz den schädlichen Einfluss des Kalkes auf die Laugung beseitigt. Es empfiehlt sich in diesem Falle, zuerst eine concentrirte Lösung von Kupfersulfat zu dem Erze zu setzen, um die Natriumkupferthiosulfatlauge auf ihrem Gehalte zu erhalten.

Beim ersten Waschwasser schlägt man die unedlen Metalle und das Silber entweder als Sulfidmetalle oder als Metalle nieder. Die Sulfide von Natrium und Calcium wendet man als Fällungsmaterial an, wenn das Wasser in Folge eines Gehaltes an Natron oder Kalk alkalisch ist. In diesem Falle ist es frei von Chloriden und Sulfaten der unedlen Metalle, so dass man einen verhältnissmässig reinen Niederschlag von Silbersulfid erhält. Bei neutralem Waschwasser ist die Anwendung von Sulfiden als Niederschlagsmittel wenig empfehlenswerth, weil dann im Wasser beträchtliche Mengen von unedlen Metallen enthalten sind, welche gleichfalls mit dem Silber niedergeschlagen werden. Eisen empfiehlt sich besonders zur Entfernung von Kupfer im Waschwasser. Das fein zertheilte Cementkupfer befördert in diesem Falle die Ausfällung des Silbers.

Thiosulfatlösungen können ausser Silber und Gold noch Kupfer, Blei, Antimon, Arsen und Calcium enthalten. Eisen, Zink und Mangan sind bereits durch die Laugung mit Wasser aus den Erzen entfernt worden und daher in den Thiosulfatlauge nicht mehr vorhanden. Der Kupfer der letzteren stammt theils aus dem Natriumkupferthiosulfat, theils aus dem in den Erzen enthaltenen Kupferchlorür, das Blei aus dem Bleisulfat der gerösteten Erze, Arsen und Antimon aus den Antimoniaten bez. Arseniaten der gerösteten Erze, Calcium aus Calciumsulfat und Kalk der gerösteten Erze. Falls die Laugen keine Kalksalze enthalten, fällt das in ihnen enthaltene Blei durch Natriumcarbonat als Bleicarbonat aus. Die Ausfällung geschieht in hölzernen Fässern unter Umrühren mit einem hölzernen Stock. Das ausgefällte Bleicarbonat wird in einer Filterpresse von der Flüssigkeit getrennt. Ein

Ueberschuss von Natriumcarbonat ist zu vermeiden, weil er nach dem Ausfällen der Edelmetalle durch Schwefelnatrium neutralisirt werden muss.

Das Ausfällen der Edelmetalle durch Natrium- bez. Calciumsulfid geschieht gewöhnlich unter Umrühren mit einem hölzernen Stock. Man lässt den Niederschlag 1 bis 4 Stunden absetzen und entfernt dann die Flüssigkeit durch das drehbare Rohr. Die Fällungsmittel dürfen nicht im Ueberschusse angewendet werden, weil sonst bei der Wiederbenutzung die Flüssigkeiten zum Auslaugen der Edelmetalle die letzteren in den Lösegefässen niedergeschlagen werden und in den Erzen zurückbleiben. Man setzt deshalb, falls ein Ueberschuss von Fällungsmitteln in den Laugen vorhanden ist, zu den letzteren neue Mengen silberhaltiger Laugen. Sind in der Erzsäule Sulfide zurückgeblieben, sei es in Folge eines Ueberschusses von Natriumsulfid in den Laugen, sei es in Folge einer mangelhaften Trennung der niedergeschlagenen Sulfide von der Flüssigkeit, so werden sie durch Natriumkupferthiosulfat in Lösung gebracht. Bei Anwendung von Natriumsulfid als Fällungsmittel wird, falls in der Lauge vorhanden sind, Schwefelcalcium niedergeschlagen, jedoch erst nach vollkommener Ausfällung von Gold, Silber und Kupfer. Der Sulfidniederschlag wird zuerst in einer Presse von dem grössten Theile der anhängenden Flüssigkeit befreit und dann in den beschriebenen Trockenkammern getrocknet. Die Sulfide werden in Muffelöfen oder in Tiegelöfen oxydirend geröstet, um den Schwefel zu entfernen. Das Röstgut wird entweder in Tiegeln mit Borax und Eisen geschmolzen oder in Blei eingetränkt, welches das Silber aufnimmt und abgetrieben wird. Beim Tiegelschmelzen erhält man unmittelbar Silber, beim Eintränken des Röstgutes erst Werkblei erhält, aus welchem das Silber durch das Treibverfahren gewonnen wird.

Feinbrennen des Silbers. Das Silber, wie es durch Amalgamation, durch die Arbeit oder durch Niederschlagen aus seiner Lösung dargestellt ist, enthält noch andere Metalle. Enthält das Silber nur noch Blei, so ist das Feinbrennen ein fortgesetzter Treibprocess; enthält dagegen das Blei nicht den überwiegenden Bestandtheil der Verunreinigungen aus, so ist das Silber erst durch Schmelzen ein Zusatz von Blei gegeben und darauf erst die Oxydation vorgenommen. Im Allgemeinen lassen sich unterscheiden 1) das Feinbrennen in Testen, 2) das Feinbrennen unter der Muffel; 3) das Feinbrennen im Flammofen; letzteres ist das vortheilhafteste und einfachste. — Man schmilzt auch das Blicksilber mit Silber in Graphittiegel (J. 1888, 343).

Reines Silber (Feinsilber) hat eine rein weisse Farbe und starken Glanz, durch Politur noch erhöht wird. Es ist weicher als Kupfer, aber härter als Gold. Es ist ausserordentlich dehnbar und geschmeidig und übertrifft in dieser Beziehung mit Ausnahme des Kupfers alle übrigen Metalle. Sehr geringe Beimischungen anderer Metalle vermindern die Festigkeit und Geschmeidigkeit; ein Kupfergehalt ist dagegen nicht nachtheilig, ein Goldgehalt ist vortheilhaft, sehr nachtheilig ist dagegen ein Gehalt von Blei, Antimon und Selen. Das specifische Gewicht des Silbers ist ungefähr 10,5 und kann durch Hämmern bis auf 10,62 erhöht werden. Der Schmelzpunkt des Silbers liegt bei 962 bis 971° (J. 1898). Bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt sich das Silber. Im geschmolzenen Zustande und bei Luftzutritt löst das Silber Sauerstoff, welches erst bei dem Erkalten des Silbers, oft mit Geräusch und unter Umherfliegen von flüssigem Silber, entweicht (Spratzen). Enthält das Silber eine geringe Menge Kupfer, etwa 1 Proc. Kupfer, so erstarrt es ruhig mit concaver Oberfläche, indem es nach dem Erkalten ein geringeres Volumen einnimmt als im geschmolzenen Zustande. Das Silber wird von Salpetersäure nicht angegriffen, von Salpetersäure aber schon in der Kälte, von concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen gelöst.

Statistik. Die deutsche Silberproduction hat ihren Ursprung in dem im Jahre 1792 eröffneten Rammelsberg bei Goslar; von dort ist sie nach Freiberg (der Sage nach) übertragen worden. Der Harz mit Mansfeld und das Erzgebirge sind sowohl in früheren Zeiten als auch jetzt noch die Hauptsilberproducenten Deutschlands.

Die Silberproduction Deutschlands betrug:

von 1493 bis 1520		11 072 k das Jahr (Durchschnitt)			
"	1601 " 1620	10 400	"	"	"
"	1621 " 1640	6 000	"	"	"
"	1701 " 1720	15 335	"	"	"
"	1801 " 1840	20 919	"	"	"
"	1841 " 1850	36 000	"	"	"
"	1851 " 1855	48 960	"	"	"
"	1856 " 1860	61 510	"	"	"

von 1861 bis 1865	68 000 k das Jahr (Durchschnitt)
„ 1866 „ 1870	89 125 „ „ „ „
„ 1871 „ 1875	143 080 „ „ „ „
	1878 167 659 „ „ „ „
	1882 213 982 „ „ „ „

zusammen von 1493 bis 1882	9 120 064 k = 1 610 374 000 Mark
1883	233 884 „ = 35 087 897 „
1884	248 116 „ = 37 055 861 „
1885	309 418 „ = 44 137 793 „
1886	319 598 „ = 42 708 000 „

1493 bis 1886 10 231 080 k = 1 769 363 551 Mark.

h Soetbeer betrug die Gesamtausbeute der verschiedenen Länder an l Silber zwischen den Jahren 1493 und 1875:

in	Silber	Gold
Deutschland	7 904 910 k	—
Oesterreich	7 770 135 „	460 650 k
Verschiedenen europäischen Ländern .	7 382 000 „	—
Russisches Reich	2 428 940 „	1 033 655 „
Afrika	—	731 600 „
Mexico	76 205 400 „	265 040 „
Neu-Granada	—	1 214 500 „
Peru	31 222 000 „	163 550 „
Potosi (Bolivien)	37 717 600 „	294 000 „
Chile	2 609 000 „	263 000 „
Brasilien	—	1 037 050 „
Vereinigte Staaten	5 271 500 „	2 026 100 „
Australien	—	1 812 000 „
Sonstig	2 000 000 „	151 000 „
Zusammen	180 511 485 k	9 453 345 k

berproduction. Hüttenproduction (I) und Bergwerksproduction (II) ¹⁾ in t (1000 k).

onsländer	1890		1892		1894		1896		1897	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
nd	402,9	182,1	489,3	212,1	444,2	193,0	428,4	183,3	448,0	171,0
annien	²⁾ 400,0	9,1	²⁾ 540,0	5,3	²⁾ 600,0	7,9	²⁾ 310,0	8,2	²⁾ 375,0	7,2
h	71,1	71,1	103,2	92,7	97,0	26,1	70,5	16,4	80,4	16,4
h-Ungarn	53,0	50,6	55,0	55,1	58,3	83,5	59,7	58,0	66,8	61,3
.	²⁾ 54,0	—	²⁾ 57,0	—	67,0	—	59,4	—	75,7	—
.	46,0	²⁾ 51,5	55,7	46,3	85,0	63,6	64,6	179,8	131,0	179,8
.	34,4	10,1	43,0	39,8	58,6	28,9	35,9	27,2	42,8	22,9
.	14,5	15,0	9,5	14,5	8,6	8,6	10,5	10,5	8,9	8,9
.	4,5	4,2	5,2	—	2,9	2,9	2,1	0,6	2,2	0,6
.	5,0	5,5	4,8	4,5	4,9	4,7	4,7	5,0	²⁾ 5,0	5,0
.	²⁾ 1,3	²⁾ 1,3	²⁾ 1,3	²⁾ 6,3	1,5	1,5	²⁾ 1,5	7,0	²⁾ 1,5	7,0
and	—	—	—	2,0	—	35,4	—	32,0	—	32,0
Europa	1086,7	400,5	1364,0	478,6	1428,0	456,1	1047,3	528,0	1237,3	512,1
Nordamer.	1910,4	1695,5	2344,3	1975,5	2136,4	1539,9	2932,0	1830,3	3112,0	1675,6
.	832,2	1211,6	840,5	1228,9	1061,7	1463,4	1189,0	1420,0	1355,0	1677,0
Südamerika	²⁾ 450,0	523,3	²⁾ 500,0	590,9	²⁾ 500,0	1012,0	²⁾ 500,0	804,4	²⁾ 500,0	1084,2
.	—	12,5	—	10,7	—	26,4	—	99,7	—	172,9
Amerika	3192,6	3442,9	3684,8	3806,0	3698,1	4041,7	4621,0	4154,4	4967,0	4609,7
.	54,5	258,2	75,0	418,1	210,0	562,3	253,0	471,6	213,5	496,3
.	52,9	42,5	²⁾ 35,7	²⁾ 55,0	60,9	60,9	78,0	78,0	²⁾ 78,0	78,0
production.	4386,7	4144,1	5159,5	4757,7	5397,0	5121,0	5999,3	5232,0	6495,8	5696,1

Nach den Angaben der „Metallgesellschaft“ und der amerikanischen Münzdirectors.
Geschätzt.

Silberlegirungen. Silber bildet mit Blei, Zink, Aluminium, W Zinn, Kupfer, Gold u. a. Metallen Legirungen. Die wichtigste der Legirungen mit Kupfer, weil das reine Silber als zu weich und daher meist mit Kupfer leg arbeitet wird. Diese Legirungen sind härter und klingender als reines Silber.

In Deutschland bezeichnete man früher den Gehalt dieser Legirungen an reines durch Angabe der Lothe, welche in der Mark enthalten sind. Eine feine Mark = Feinsilber. Eine rauhe oder beschickte Mark enthält Kupfer und Silber in verschiedenen Verhältnissen: 12löthig hiess z. B. Silber, welches in der Mark auf 4 Loth Kupfer 12 Loth Silber enthält. Seit 1870 bezeichnet man das Feinsilber mit $\frac{1000}{1000}$ und deutet den Feingehalt der Legirungen durch Tausendtheile an. Durch den Münzfuss eines Landes wird der Feingehalt (Korn) und das Gewicht (Schrot) bestimmt und angegeben, wie viel einer gewissen Anzahl Stücke aus einer feinen Mark geprägt werden sollen¹⁾.

Deutsche Silbermünzen. Nach dem Deutschen Reichsmünzgesetze vom 4. Dec. 1871 und 9. Juli 1873 ist der Feingehalt der Fünfmarkstücke, Zweimarkstücke, Einmarkstücke der Fünfzig- und Zwanzig-Pfennigstücke 0,900.

Es enthalten	40 Fünfmarkstücke	} 1 k Feinsilber
	100 Zweimarkstücke	
	200 Einmarkstücke	
	400 Fünfzigpfennigstücke	
	1000 Zwanzigpfennigstücke	

oder es wiegen 180 Mark Silbermünzen 1 k.

Es enthält	1 Fünfmarkstück	25 g Silber und wiegt	27,77 g
	1 Einmarkstück	5 „ „ „ „	5,55 „
	1 Halbmarkstück	2,5 „ „ „ „	2,77 „

Vor der Einführung der Reichsmünzen wurden in Deutschland aus 1 Pfd. Feinsilber 30 Thaler (= 90 Mark) geprägt, nach dem Reichsgesetze vom 4. Dec. 1871 aber 1 k (= $33\frac{1}{3}$ Thaler). Während aus 1 k Silber für 200 Mark Münzen geprägt werden, beträgt der Silbergehalt der Reichsmünzen zur Zeit nur 80 bis 90 Mark. In Deutschland wurden von 1871 bis 1897 für 508 Mark Silbermünzen geprägt²⁾.

In den Ländern des lateinischen Münzvereins (Frankreich, Italien, Belgien, Oesterreich, Spanien und die Schweiz), welchen sich nach der Revolution von 1868 Rumänien und Serbien angeschlossen haben, prägt man aus 1 k Silber von 0,900 200 Franken (= $222\frac{2}{3}$ g Silber); die 1- und 2-Frankenstücke, ebenso auch die 50- und 20-Centstücke, werden seit 1865 nur zu 0,835 Silbergehalt ausgeprägt. (1 k Silber von 0,900 = 200 Frankenstücke.) In England prägt man aus einem Troy-Pound (= 373,248 g) Silber 66 Schilling, aus einem Troy-Pound Feinsilber $71\frac{13}{37}$ Schilling.

Versilbern. Das Ueberziehen von Metallen mit Silber oder das Versilbern geschieht 1) durch Plattiren, 2) durch Feuer (Feuerversilberung), 3) auf kaltem, 4) auf nassem, 5) auf galvanischem Wege. — Um Kupferblech mit einer Schicht von Silber zu überziehen (Plattiren), bringt man auf die sorgfältig gereinigte Oberfläche des Kupfers eine Aqueouslösung von Silbernitrat, wodurch eine dünne Silberschicht entsteht. Auf diese Schicht bringt man eine Silberplatte, glüht beide und streckt sie dann unter Walzen; Kupferdraht lässt sich ebenfalls versilbern, indem man auf denselben Silberblech legt und ihn dann heiss durch cannellirtes Blech gehen lässt.

Das Versilbern im Feuer geschieht mit Hilfe eines Silberamalgams oder eines Gemenges von 1 Th. gefälltem Silber, 4 Th. Salmiak, 4 Th. Kochsalz, $\frac{1}{4}$ Th. Quecksilber, welches man auf die sorgfältig gereinigte Oberfläche des Metalles aufreibt; aus dem Ueberzuge von Silberamalgam wird das Quecksilber durch Ausglühen entfernt. Zum Versilbern des Kupfers empfiehlt man einen Teig von 48 Th. Kochsalz, 48 Th. Zinkvitriol, 1 Th. Quecksilber und 2 Th. Chlorsilber.

1) Alle Silbermünzen, welche bis etwa zum J. 1830 geprägt sind, enthalten noch etwas weniger Gold. Es lohnte sich aber nicht, so lange nur die trockene Scheidung angewandt war, Silber mit unter 3 g Gold in 1 k Silber zu scheiden. Seit der Einführung der nassem, besonders der elektrischen, Scheidung scheidet man sogar noch 0,4 g Gold in 1 k Silber mit Nutzen. Man lässt aber das Gold in denjenigen Münzen sitzen, deren Goldgehalt gering ist.

2) Das Justiren der Münzplättchen geschieht jetzt vielfach durch Elektrizität, vgl. 130; 1884, 1327; auch E. Schlösser: Die Münztechnik (Hannover 1884).

Versilberung auf kaltem Wege wird die gereinigte Oberfläche des zu versilbernden Metalles mit einem mit Wasser angefeuchteten Gemenge von gleichen Theilen Chlorsilber, $\frac{2}{3}$ Kreide und 2 Th. Potasche mittels eines Korkes angerieben, bis die gewünschte Farbe zum Vorschein gekommen ist. Nach W. Stein soll man 1 Th. salpetersaures Silber Cyankalium zusammenreiben und so viel Wasser hinzusetzen, dass ein dicker Brei entsteht, welchen man mit einem wollenen Lappen rasch und gleichförmig aufreibt. Bei dem kalten Wege bewirkten Versilberung oder dem Silbersud wird das zu versilbernde Metall in siedend heisse Lösung von gleichen Theilen Weinstein und Kochsalz mit $\frac{1}{4}$ Chlorsilber eingetaucht, bis die Versilberung hinreichend eingetreten ist.

Bei der galvanischen Versilbern trägt man gut ausgewaschenes, frisch gefälltes Chlorcyankaliumlösung (100 g Cyankalium auf 1 l Wasser) ein, so viel sich darin aufzulösen mag, und setzt zu dieser Lösung eine gleiche Menge Cyankaliumlösung. Die galvanische Versilberung ist auf Kupfer, Glockengut, Messing, Tombak, Roh- und Stabeisen direct ausführbar; Zinn, Zink und polirter Stahl müssen dagegen vorher galvanisch versilbert werden, wenn die Versilberung dauerhaft sein soll. Beliebte sind die aus Neusilber (Nickel-Cadmium-Legung) hergestellten und galvanisch versilberten Gegenstände, welche unter dem Namen Chinasilber in dem Handel vorkommen. Auf 1 qm Metallfläche hat man von 22,0, ja selbst 240 g Silber niedergeschlagen, so dass die Dicke der Silberschicht 1/400, 1/450, 1/42 mm betrug. Man gibt den galvanisch versilberten Metallwaaren zuweilen einen dünnen Ueberzug von Palladium zur Verhütung des Schwarzwerdens durch Schwefelwasserstoff.

Man kennt unter gebräuchliche Schwarzfärben von silbernen Gegenständen, das sogen. chemische oder Galvanisiren des Silbers, wird entweder durch Schwefel oder durch Chlor. Der ersterer gibt einen blauschwarzen, letzterer einen braunen Ton. Die Färbung durch Schwefel wird durch Eintauchen des Gegenstandes in Schwefelkaliumlösung, die durch Chlor durch Eintauchen in eine Lösung von Kupfervitriol und Salmiak hervorgebracht.

Gold.

Vorkommen. Das Gold findet sich fast nur gediegen, theils auf seiner ursprünglichen Form, vorwiegend auf Quarzgängen, meist aber als Seifen- oder Waschgold (Goldsand), oder in Körnern, Blättchen und abgerundeten Stücken im Sande der Flüsse¹⁾ und im Alluvium, dem von Flüssen aufgeschwemmten lockeren Lande, dessen Hauptmasse aus Thon und Lehm besteht, zwischen welchen Glimmerblättchen, Gerölle von Syenit, Chloritschiefer, Magnetkies und Chromeisenerz, Spinell, Granat u. s. w. sich befinden. Im gediegenen Gold enthält es stets mehr oder weniger Silber, wie folgende Analysen zeigen:

	Siebenbürgen	Südamerika	Sibirien	Californien	I. Australien	II. Australien
Gold	64,77	88,04	86,50	90,60	99,2	95,7
Silber	35,23	11,96	13,20	10,06	0,43	3,9
andere Metalle	—	—	0,30	0,34	0,28	0,2

Des Weiteren trifft man das Gold häufig im gediegenen Tellur und Tellursilber, zuweilen im Arsenkies, in Schwefelkies, Kupferkies, im Antimonglanz, in der Zinkblende, dem Arsenkies (vom Reichenstein in Oberschlesien) und Bleiglanz. Nach Liversidge u. A. enthielt Meerwasser an der Küste von Neusüdwaales bis 65 mg Gold; darnach enthält der ganze Ozean 100 000 000 t Gold. (J. 1893, 228; 1896, 212 u. 287.)

Goldgewinnung. Früher wurde die grösste Menge aus dem Goldsande oder Alluvium der goldhaltigen Felsarten, den Goldseifen, durch Auswaschen gewonnen. Man füllte Napfe mit dem goldhaltigen Sand und schüttelte diesen so lange im Wasser, bis die grösste Menge des Sandes fortgewaschen war. In Californien geschieht das Loslösen der Goldalluvionen mit Hilfe starker Wasserstrahlen und Einleiten des Schlamm-, Sand- und Geröllestromes in lange Gerinne (*Sluice*), in denen die Goldtheilchen zu Boden sinken (J. 1886, 205).

¹⁾ Auch im Sande des Ober-Rheins (von Basel bis Speyer und Ludwigshafen) findet sich „Rheinischgold“. Die vor einigen Decennien (unter König Ludwig I.) in München aus solchem Gold geprägten Dukaten trugen die Inschrift: „*Sic fulgurant littora Rheni!*“

Die Ausziehung des Goldes aus dem Goldsande durch Quecksilber sogen. Quick- oder Goldmühlen vorgenommen, in welchen der durch Wasser geschwemmte Sand in vielfache Berührung mit dem Quecksilber kommt (J. 1885). Versuche, die Amalgamation durch Elektrizität¹⁾ zu befördern, haben sehr Erfolg gehabt. Das erhaltene Goldamalgam wird durch Pressen vom überschüssigen Quecksilber befreit und das zurückbleibende Amalgam in eisernen Retorten oder Gießöfen erhitzt. Durch Anwendung von amalgamirten Kupferplatten hingeworfen wird der Zerkleinerungsapparat (meist Stampfmühlen, in welche zugleich Quecksilber gegeben wird) ist die Goldgewinnung verbessert.

Die sogen. Eintränkungsarbeit besteht darin, dass man die goldhaltigen Schwefelmetalle röstet und schmilzt. Den erhaltenen Rohstein röstet man ab und schmilzt ihn nach dem Rösten mit Bleiglätte, welche das in dem Rohstein enthaltene Gold aufnimmt und von letzterem durch Abtreiben geschieden wird.

In Ungarn werden z. B. die kiesigen Erze, mit Ausnahme der goldreichsten Eisen- und Stofferzform gemeinschaftlich in Haufen geröstet, das Röstgut wird mit Quarz Silbererzen oder reinem Quarz und Kalkstein in 8 m hohen 2- und 4förmigen Rundöfen verschmolzen, dieser geröstet und mit in Fortschauelungsöfen gerösteten Blei- und bleiischen Producten, in Plattenöfen vorgerösteten Kiesschliengen (Goldschliengen) und quarzigen Erzen durch Reichverbleiung auf Werkblei mit 300 bis 700 g güldischem Silber in 100 k und Reichverbleiungsstein mit 80 g Silber in 100 k, 10 bis 12 Proc. Blei und 1 Proc. Kupfer verschmolzen. Das gesaigerte Werkblei kommt zur Zinkentsilberung oder Abtreibung, letzterer, wenn mit über 350 g Silber; die Zinksilberbleilegierung wird gesaigert und dann abgetrieben und der zinkhaltige Abstrich in die Steinarbeit gegeben; die Entzinkung des entzinkten Bleies geschieht durch ein Gemenge von Bleisulfat und Kochsalz, das Antimon entfernt man durch Polen. Der Reichverbleiungslech wird geröstet mit bleiischen kupferhaltigen Vorbleis, im Schachtofen auf Werkblei und zweiten Verbleiungsstein, dann letzterer nach der Röstung mit bleiischen Vorschlägen und Kupfererzen auf 1. Entsilberungsstein durchgesetzt, dann nach der Röstung mit bleiischen Vorschlägen auf Werkblei und Kupferstein mit 30 bis 40 Kupfer und 2 bis 3 Proc. Blei. Dieser wird nach 12- bis 13maliger Röstung auf Schwarzblei mit 8 bis 10 g Güldischsilber in 100 k (0,008 bis 0,010 Proc.) verschmolzen. Das beim Abtreiben erhaltene Blicksilber wird in Graphittiegeln umgeschmolzen und mittels Schwefelsäure geschieden (J. 1888, 353).

Weitaus wichtiger ist das Lösen des Goldes mit Chlor, Brom und Jodkalium und Fällen mit Kohle, Zink u. dgl. oder elektrolytisch.

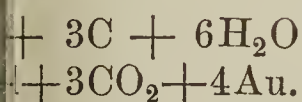
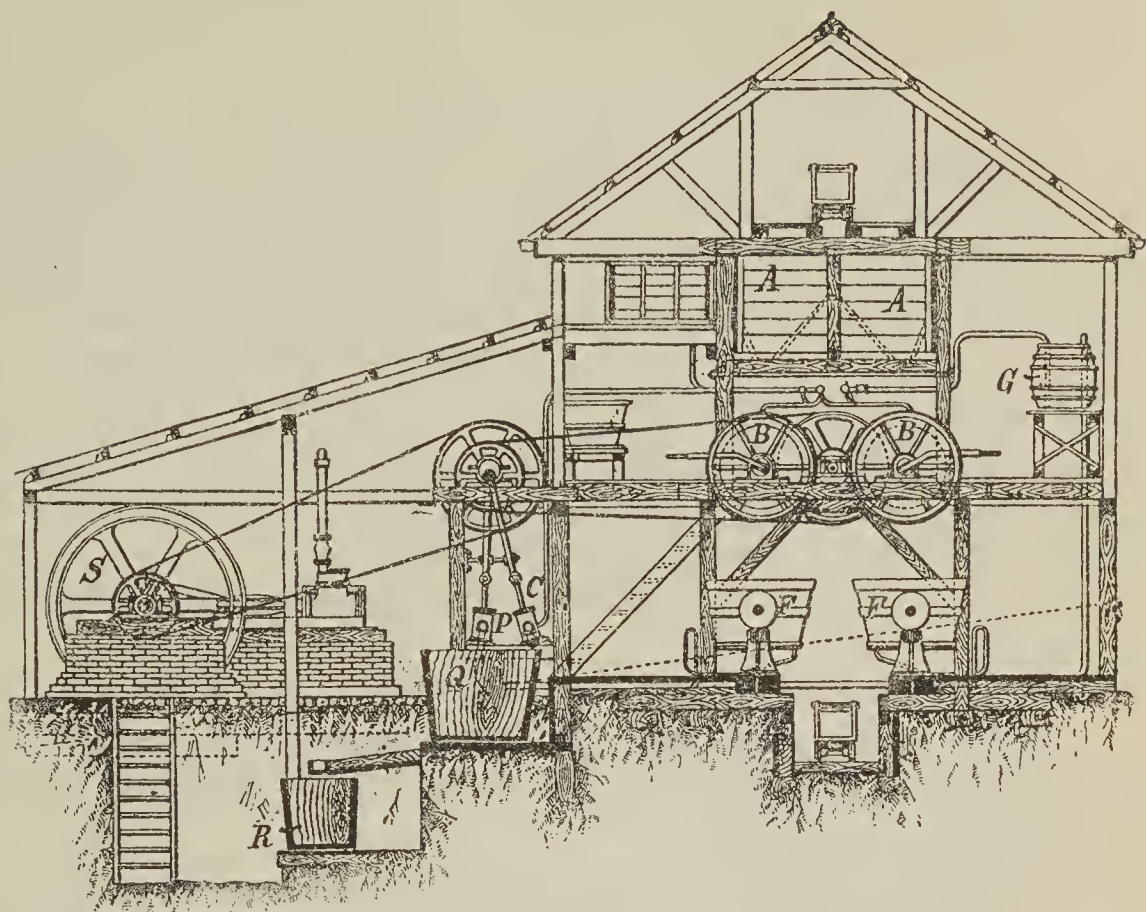
Nach Newbery und Vautin (J. 1888) wird das Gold durch Chlorwasser unter Druck ausgelaugt. Das feinkörnige goldhaltige Erz wird mittelst eines Saugwerks *A* (Fig. 252) in die Lösekessel *B* (Fig. 252 u. 253) geleitet, welche umgedreht werden. Die eisernen Wandungen dieser Kessel sind auf der inneren Seite mit Schutze gegen die Einwirkung des Chlors mit Blei bekleidet. Zur Einführung des behandelnden Erzes dient ein Mannloch *D* und zur Einleitung des Chlorgases von der Pumpe *C* gelieferten Pressluft das Ventil *E*. — Ist die Auslaugung vollendet, so wird das in den Kesseln *B* noch enthaltene Gemenge von Gas und Luft nach unten mit Kalkwasser gefüllten Bottich *G* geleitet. Dann werden die Kessel *B* nach oben gedreht, der Mannlöcher in die Filterbottiche *F* entleert. Hier erfolgt die Scheidung der flüssigen Goldlösung von den erdigen Stoffen, indem die Filtrirung entweder in der Richtung nach unten (Fig. 254) oder in der Richtung nach oben (Fig. 255) geschieht. In beiden Fällen besteht das Filterbett *M* aus einem rostartig durchbrochenen Metallboden, welcher mit Canevas oder einem Asbestgewebe bedeckt ist. Der Filter nach Fig. 254 kann offen bleiben, derselbe nach Fig. 255 (Filtrirung nach oben) muss mit einem luftdicht schliessenden Deckel versehen; ersterer enthält das Filterbett in seinem unteren Theile, letzterer in seinem oberen Theile bei *K*. Zur Beschleunigung der Filtrirarbeit wird die Flüssigkeit unter Anwendung einer Saugpumpe durch

1) J. 1884, 211; 1885, 160; 1888, 354.

saugt. Das Saugrohr *H* mündet bei Fig. 254 in den Raum zwischen Filter-Bottichboden und bei Fig. 255 in den Raum zwischen Filterbett und Bottich- bei Fig. 254 sind zwei Saugrohre *H* angegeben, die abwechselnd in Betrieb n werden

Die filtrirte gkeit wird Bütte *Q* ge- welche ein pampf oder eführt wird, es Chlor, n der Flüs- och enthal- könnte, ab- . Die Flüs- elangt end- e bei *R* an- n Kohlen- o die Aus- g des metal- Goldes und Niederschla- die Holz- lung er-

Fig. 252.



Erzeder Phönix- ein Gemenge von yrit, Schwerspath agen Mengen von s, werden in Stein- vorgebrochen, kalifornischen en (in welchen das durch Quecksilber rt wird) zerklei- arauf verwaschen. ereicherten Erze n Röstöfen mit en Herden einer en Röstung unter- durch welche der bis auf 0,25 Proc. ird.

Chlorationsvorrichtungen (Tonnen), mit Bleiblech gefütterte Cylinder aus sitzen die nöthigen Eintrag- bez. Austragöffnungen. Der Einsatz besteht aus:

- 1 t geröstetem Erz,
- 450 bis 570 l Wasser,
- 18 bis 23 k Chlorkalk,
- 23 bis 28 k Schwefelsäure von 66° B.

er Cylinder macht 20 Minuten-Umdrehungen. Nach 4- bis 8stündigem Umlauf ist die n des Goldes beendet. Nach beendigter Chloration wird der Inhalt in einen hölzernen, gefütterten Filterkasten entleert. Letzterer besitzt einen aus durchlöchernten Ziegel- stehenden falschen Boden, welcher als Filter eine 15 bis 17 cm hohe Sand- oder Quarz-

Fig. 253.

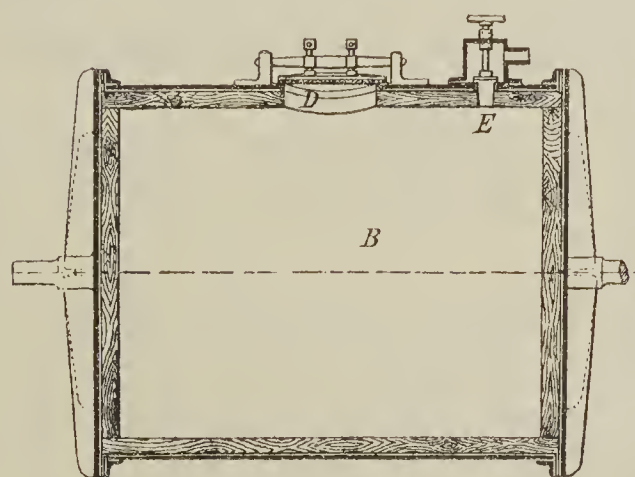


Fig. 254.

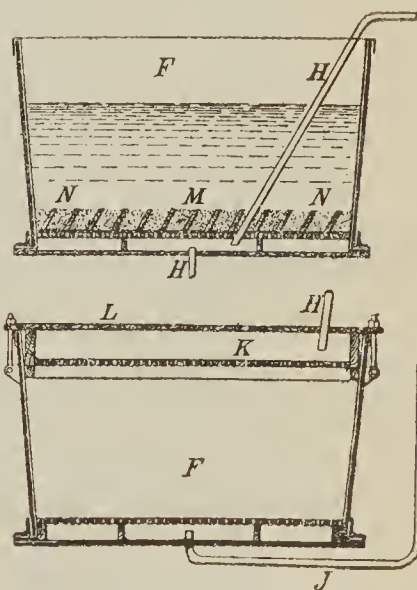
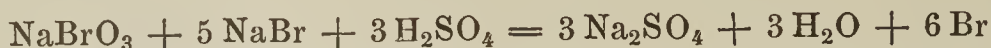


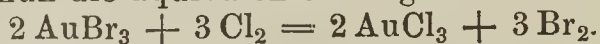
Fig. 255.

schicht mit nach oben hin abnehmender Grösse der einzelnen Körner trägt. Nachdem die Lauge abfiltrirt und die Rückstände durch Auswaschen von anhaftendem Goldchlorid befreit sind, wird aus der Flüssigkeit das Gold durch Ferrosulfatlösung niedergeschlagen. Der gelblichbraune Goldniederschlag setzt sich im Laufe von 2 bis 3 Tagen zu Boden, wird auf Papierfilter ausgewaschen und dann in einem Tiegel zusammengeschmolzen. (Vgl. J. 1888, 1894, 300.)

Nach Cassel-Hinman (J. 1897) werden die gerösteten Erze mit Bromid-Brom behandelt:



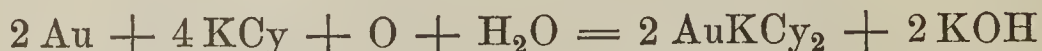
Das freiwerdende Brom besitzt angeblich eine bedeutend stärkere Angriffsfähigkeit als käufliche Producte. Die Lösung bleibt 3 bis 5 Stunden über dem Erze stehen, wird abfiltrirt und der Rückstand einige Male mit Wasser ausgesüsst. Das Goldbromid enthaltende Filtrat wird man in einem Gegenstrom von Chlor und Wasserdampf durch einen etwa 6 m hohen Thurm geleitet, der aus gewöhnlichen glasierten Thonröhren zusammengesetzt ist und eine Anzahl gelochter Böden enthält. Chlor macht nun die äquivalente Menge Brom frei:



Das letztere wird vom Wasserdampf mitgerissen und in einen zweiten Thurm geleitet, wo dem es von Alkalihydrat absorbiert wird.

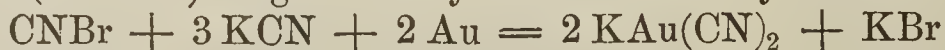
Zum Auslaugen von Gold aus Erzen empfiehlt Dupré (J. 1898) Thiosulfatlösung mit Eisenacetat; das gelöste Gold wird durch Zink oder Elektrolyse ausgefällt; derselbe empfiehlt auch Thiosulfat und Chromatlösung vor (J. 1896).

Cyankalium¹⁾ ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Gold bei Gegenwart von Sauerstoff:



Bei Verwendung von Zink als Fällungsmittel laugt man mit 0,35 proc. Cyankaliumlösungen, dann mit solchen von 0,08 Proc., bei elektrischer Fällung genügen Lösungen von 0,08 bis 0,01 Proc.

Zur Beförderung der Lösung wird Zusatz von cyansaurem Kalium, Ammoniumsulfat, Brom, organischen Nitroverbindungen (J. 1896, 218) u. dgl. empfohlen. Kendall (J. 1896) verwendet Natriumsuperoxyd. Keith (J. 1895) laugt mit einer Lösung von 0,1 bis 0,5 Proc. Cyankalium und 0,6 k eines Quecksilbersalzes aus. Mann und Teed (J. 1898) laugen mit Cyanbromid und Cyankalium:



und fällen die Lösung mit Zinkstaub.

In nordamerikanischen Goldwerken wird mit Bromcyan oder Cyankalium zuweilen unter Zusatz von Natriumsuperoxyd ausgelaugt und mit Zinkabfällen Zinkstaub gefällt (J. 1896).

Das Verfahren von Siemens & Halske²⁾ hat sich in Transvaal³⁾ bewährt. Aus den mit sehr verdünnten Cyankaliumlösungen hergestellten Goldlösungen wird das Gold elektrolytisch gefällt. Als Kathoden dienen dünne Bleibleche, die in jedem Rahmen hängen drei Bleche, jedes 0,61 × 0,92 m gross, so dass die Oberfläche eines Rahmens 1,674 qm beträgt. In einem Bade hängen 87 Rahmen, was

1) J. 1890, 414; 1891, 271; 1892, 241; 1893, 336; 1894, 284 u. 300; 1895, 255; 1896, 287; 1897, 302 u. 311. Das Cyankalium veranlasst, in Schnittwunden eingeführt, schwere Geschwüre. Die Arbeiter, welche die Schlämme ausheben und schmelzen, sind dessen Einwirkung namentlich an den Armen ausgesetzt und leiden an Kopfweh, Schwindel und allgemeiner Schwäche. Ferrocyankalium ist als Mittel dagegen empfohlen bei innerlicher Gabe und als Umschlag bei Vergiftungsfällen empfiehlt sich die Anwendung von gefällttem kohlensauren Eisen, welches durch Mischung von Sodalösung mit Eisenvitriollösung, wobei Berlinerblau entsteht, hergestellt wird. Wasserstoffsäure lähmt sofort das Nervensystem; man giesst in solchem Falle kaltes Wasser auf den Rückgrat, lässt Ammoniak einathmen und sucht den Säuredampf zum Ausathmen zu benutzen. (J. 1892, 243.)

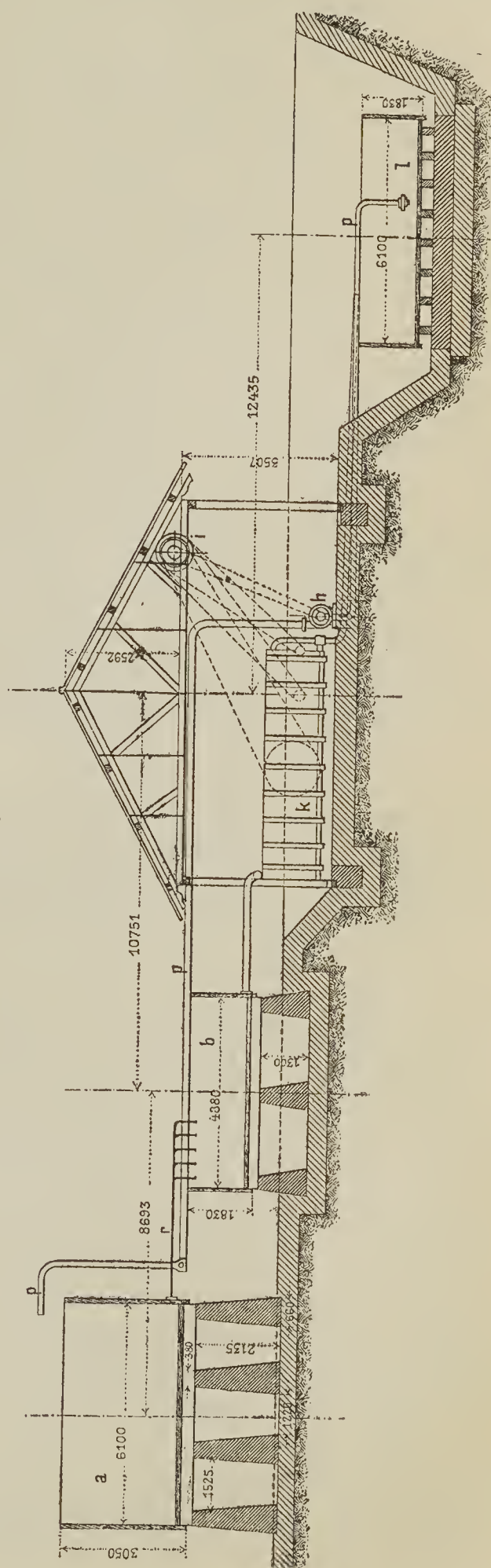
2) J. 1894, 286; 1895, 257 u. 332; 1898, 261.

3) Ganz Afrika gab 1885 nur 2000 k Gold, 1889 gab Witwatersrand allein schon 1892 = 37 813 k; 1897 gab Transvaal 85 342 k Gold, 1898 über 100 000 k; daher der „Zug“ nach Transvaal. (J. 1894, 283; 1895, 256; 1896, 213; 1897, 306.)

oberfläche von 145,64 qm für ein Bad entspricht. Jedes Blech wiegt 0,453 k, einen Rahmen 1,359 k und für ein Bad 118 k Blei nothwendig sind. Durchgang des Stromes werden die Nichtmetalle an der Anode ausgeschieden, und wenn ein Metall ist, so beginnt dasselbe zu oxydiren. Kohle wäre als Anode gut, aber durch die Einwirkung des Stromes zerfällt sie nach und nach in Staub, das Cyankalium zersetzt. Wird Zink als Anode verwendet, so bildet sich in der Lösung ein weisser Niederschlag von Zinkferrocyanid. Während der Auslaugung bleibt stets in der Lauge eine kleine Menge Ferrocyanid, welches mit dem bei der Goldfällung an der Zinkanode entstandenen Zinkferrocyanid die Bildung des genannten Niederschlages bewirkt. Beim Siemens-Halske-Process werden Eisenbleche zur Herstellung von Anoden verwendet. Auch diese oxydiren während der Durchgang des Stromes, und das entstandene Zinkferrocyanid bildet mit dem in der Lösung vorhandenen Ferrocyanid Berlinerblau. Der Niederschlag von Berlinerblau wird in Aetznatron gelöst, worauf die Lösung eingedampft wird. Der Rückstand wird dann mit Kaliumcarbonat zerlegt, wobei sich Cyankalium ergibt. Zur Goldfällung nur ein sehr schwacher Strom wird angewendet (0,6 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche). Die Kathoden sind voneinander entfernt und die Spannung beträgt 7 Volt. Die Anwendung eines schwachen Stromes ist deshalb, weil der Niederschlag hart und adhärirt an den Kathoden; die Anoden halten längere Zeit ihre Dauer mit der Stromstärke im Verhältniß. In einer Laugereianlage, welche 3000 t Lauggut verarbeitet, werden durchschnittlich für diese Zeit 489 k Eisen verbraucht. Ferner wird zur Erzeugung des Stromes nur eine unbedeutende Kraft in Anspruch genommen. Dieselbe wird mit 2400 Watt angegeben, und da 1 Pf. 746 Watt gleich ist, beträgt die motorische Kraft $3\frac{1}{2}$ Pf., doch in Wirklichkeit 5 Pf. gebraucht.

Die Extractionsanlage nach dem Siemens-Halske-Verfahren zeigt Fig. 256 im Querschnitt. Die 5 Laugbottiche *a* sind aus 7,5 cm dicken Dauben hergestellt. Die in den Laugbottichen angebrachten Filter bestehen aus 10 cm grossen Holzleisten, welche nebeneinander gestellt sind. Sie sind am Boden des Bottichs mit Holzstiften befestigt und in den unteren Theile eine Anzahl 2 cm weite und 7,6 cm breiter Oeffnungen, welche den Durchfluss der filtrirten Lösung gestatten. Auf die obere Fläche der Holzleisten

Fig. 256.



kommen 2,54 cm im Quadrat messende Holzstreifen zu liegen, welche 2,54 cm voneinander entfernt sind. Nachdem auf diese Leisten eine zweite Lage der Holzstreifen jedoch quer zu liegen kommt, so werden auf diese Art durch die Holzstreifen Oeffnungen von 2,54 cm im Quadrat gebildet. Die beiden Lagen der Holzstreifen gehen nicht bis zu den Bottichwänden, sondern lassen hier ringsherum eine breite Ringfläche offen, welche zum Theil mit gebogenen Holzstreifen ausgefüllt wird. Auf die beiden Lagen der Holzstreifen kommt nun das eigentliche aus Knetmasse und Klettenreisern bestehende Filter. Ueber das Filter werden wieder auf der untersten Lage (am Boden) $2,64 \times 7,62$ cm Leisten angebracht, welche den Zweck haben, beim Austragen der Laugrückstände das Filter vor Beschädigung zu schützen. Vor jedem Bottich findet sich unten das Röhrensystem *r*, welches die Leitung der filtrirten Lösung zu den Klärbottichen *b*, die ausserdem als Behälter für Goldlösungen dienen, gebraucht wird. Der Bottich *b* nimmt die starken Lösungen (die Armlauge) auf, während in den andern Bottichen die schwachen Lösungen (die Reichlauge) geleitet werden. Die 3,2 cm im Durchmesser messenden Röhren *r* werden eine Leitung der Reichlauge, das anderemal durch Umschaltung der Hähne für die Armlauge benutzt. Die Sammelbottiche *b* sind ähnlich construirt wie die Laugbottiche, sind aber kleiner und haben kein Filter und keine Austragsöffnung. Der Durchmesser derselben beträgt 4,88 m, während er bei den Laugbottichen 6,10 m gross ist. Zwischen den Laugbottichen mit Lauggut dient ein oberhalb derselben angebrachtes Geleiste, auf der eine Seite der Batterie werden die vollen Wagen auf einer schiefen Bahn abgezogen und nach dem Entleeren auf der anderen Seite wieder herunter gebremst. Jeder Bottich fasst 135 t Lauggut. Das Austragen der Laugrückstände geschieht in der Regel durch eine am Boden des Bottichs hergestellte Oeffnung, welche von aussen durch ein des Mannloches bei den Dampfkesseln geschlossen ist. Sollen die Laugrückstände abgeschwemmt werden, so befindet sich die Austragsöffnung in der senkrechten Wand des Bottichs. Von den Sammelbottichen gelangt die Lauge durch 7,6 cm weite Röhren zu den Bädern *k* der Elektrolyse.

Die Reichlauge wird in den zwei oberen und die Armlauge in den zwei unteren Niederschlagszellen der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Jede Niederschlagszelle ist 6,379 m lang und 2,605 m breit. Der Strom wird von der Induktionsmaschine mit Hilfe von Kupferdraht auf den Längsseiten den Elektroden zugeführt. Die Bäder liegen nebeneinander, und es scheint mit Rücksicht auf die verlangte Spannung des Stromes (kleine Spannung), dass die Niederschlagszellen parallel geschaltet sind. Die Anoden sind 2,135 m lange, 0,915 m breite und 2,3 mm dicke Eisenbleche, die auf dem Bottichboden stehen auf Holzleisten, welche auf dem Bottichboden befestigt sind, und ausserdem in lothrechter Lage durch an den Wänden seitlich angebrachte Holzstreifen gehalten. Damit die Lauge durch die Niederschlagszellen ordentlich circulirt, sind einige Anoden direct auf dem Boden aufgesetzt, während wieder andere 2,6 cm über das Niveau der Lauge gehoben sind, wodurch eine Anzahl von Abtheilungen entsteht, in welche die Lauge im Schlangenwege durchfliessen muss. Um Kurzschluss zu verhindern, werden die Anoden mit Segeltuch bedeckt. Die Kathoden-Blätter werden zwischen zwei Eisendrähten aufgespannt und in einem leichten Holzrahmen befestigt, welcher alsdann zwischen die Anoden aufgehängt wird. Die entgoldete Lauge fliesst aus den Niederschlagszellen durch 7,6 cm weite Röhren zu den Vorrathsbottichen. Dieselben sind so gross wie die Laugbottiche und werden auf dieselbe Art hergerichtet, nur selbstverständlich ohne Filter und Austragsöffnung. Aus diesen beiden Bottichen werden die Cyanidlösungen durch 7,6 cm weite Röhren und mittels der Centrifugalpumpe *h* zu den einzelnen Bottichen der Batterie gehoben. Der Antrieb der Centrifugalpumpe und der Dynamomaschine geschieht von der Haupttransmissionswelle.

Amalgamationsrückstände (tailings) organische Stoffe und saure Salze halten Kalium zersetzen, so ist eine Behandlung der tailings vor der Auslaugung mittels Aetznatron notwendig. Die Menge der Aetzkalkalien muss durch einen Vorversuch ermittelt werden. Diesem Zwecke Kalk verwendet, so muss ein Ueberschuss desselben vermieden werden, doch ebenfalls ein grösserer Verbrauch von Cyankalium entstehen könnte. Die alkalische Lösung besteht in der Regel aus einer sehr schwachen Cyankaliumlösung, welcher die gleiche Menge von Aetznatron zugesetzt wird. Die Menge der alkalischen Waschflüssigkeit für den Bottich 10 t. Sonach beginnt das Auslaugen mit der starken Cyankaliumlösung, 0,5 bis 0,80 Proc. Cyanid enthält. Bei dem Cyanidverfahren verwendet man von der Lösung nie weniger als $\frac{1}{3}$ des Gewichtes der tailings. Hier werden für einen 135 t Bottich 70 t starker Lösung benutzt. Es werden in Zwischenräumen von 3 bis 5 Std. Tailings 5 t Lösung gepumpt; es scheint daher, dass die Auslaugung nach der sogenannten „Lösungsmethode“ vor sich geht. Nach der starken Lauge wird die schwache Cyankaliumlösung auf die tailings gepumpt, und zwar im Ganzen 21 t. Diese Lösung hält nur 0,01 Proc. Gold und hat eigentlich mehr den Zweck, die starke und das meiste Gold haltende Lösung zu ersetzen. Schliesslich wird das Lauggut mit Wasser gewaschen, wobei die Menge des Wassers mehr als 70 Proc. der Erzmenge beträgt. Die Zersetzungszellen sind abgeschlossen und nur einmal des Monats behufs „Kehrung“ aufgemacht. Die Rahmen mit den Bleien werden ausgehoben und die Kathoden durch frische Bleibleche ersetzt. Eine vollständige Reinigung der Niederschlagszellen ist nur nach längerer Zeit nothwendig. Die als Anode verwendeten Bleibleche halten 2 bis 12 Proc. Gold; dieselben werden in Barrenform gegossen, worauf das Gold aus dem goldhaltigen Blei durch Abtreibarbeit gewonnen wird. Die Gewinnung des Goldes während der Elektrolyse erfolgt in Form eines glänzenden gelben Niederschlags auf der Bleibleche. Der Verbrauch an Blei beträgt für den Monat 340 k, was nach den Angaben in Südafrika einen Geldaufwand von ungefähr $1\frac{1}{2}$ d für die Tonne tailings erfordert. Durch Schmelzen der Treibproducte kann der grösste Theil des Bleies rückgewonnen werden. — Andreoli (J. 1898) empfiehlt Anoden aus Bleisuperoxyd, Kathoden aus Eisen. — Cooper-Coles (J. 1898) will die Lösung auf 40° erwärmen und Aluminiumanoden (J. 1894, 285) verwenden. Beim Einbringen der Kathoden wird zweckmässig, um die Goldschicht niederzuschlagen, die Spannung und Stromdichte etwas erhöht. So wird aus einer Lösung, die 3,2 g Gold und 22,71 g Cyankalium für 4,54 l enthielt, in 2,7 g oder 84,7 Proc. mit einer mittleren Stromstärke von 2,51 Amp., einer Stromleistung von 5,02 Amp. auf 9,3 qd und einer mittleren Spannung von 4,63 Volt niederschlagen. — Miller (J. 1897) will als positive Elektrode amalgamirte Zinkplatten verwenden.

Goldabscheidung. Bei der Goldabscheidung durch Schwefelantimon wird die Legirung, welche mindestens 60 Proc. Gold enthält, in einem Graphittiegel bis zum Schmelzen erhitzt und dann gepulvertes Schwefelantimon eingetragen. Nach dem Erkalten findet man die Legirung in zwei Schichten gesondert, von denen die obere, das Plachmal (Plagma) aus Schwefelantimon, Schwefelkupfer und Schwefelantimon, die untere aus dem König (dem Antimongold) besteht. Die obere Schicht wird gegläht und das zurückbleibende Gold mit Borax, Salpeter und Glaspulver zu einem Schmelzen geschmolzen.

Goldabscheidung durch Schwefel ist eine Vorbereitungsarbeit für die Abscheidung des Goldes auf anderen Wege, besonders für die Abscheidung durch die Quart. Es wird die granulirte goldhaltige Legirung mit $\frac{1}{7}$ Th. befeuchteten Schwefelpulver in einen glühenden Graphittiegel eingebracht und mit Kohlenpulver bedeckt. Der Tiegel wird 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden in einer schwachen Legirung erhalten und dann bis zum Schmelzen erhitzt. Enthielt die Legirung grössere Mengen Gold, so sondert sich ein goldreiches Silber ab, während nur eine sehr kleine Menge des Goldes zurückbleibt.

Goldabscheidung durch Chlor wird die goldhaltige Legirung in feinen Körnern in Gestalt dünner Bleche mit sogen. Cementpulver (aus 4 Th. Ziegelmehl, 1 Th. Kochsalz und 1 Th. geglähtem Eisenvitriol bestehend) in einen Tiegel geschichtet und einer allmählichen, mehrstündigen Hitze ausgesetzt. Durch Einwirkung des Eisenvitriols auf Kochsalz wird sich Chlor, welches das Silber in Chlorsilber umwandelt, das Gold aber nicht angreift; das Silber wird von dem Ziegelmehl aufgesogen. — Im Jahre 1869 hat Miller auf die Eigenschaft des Chlorgases, auf Gold bei höherer Temperatur nicht einzuwirken, Silber, Kupfer und andere Metalle dagegen in Chlormetalle überzuführen, ein Verfahren der Goldabscheidung entwickelt, welches in den Münzen zu Sydney, Philadelphia und in London mit Erfolg eingeführt wurde. Man leitet in das geschmolzene Metall durch eine enge Thonröhre Chlorgas; das Chlor verbindet sich mit dem in der Legirung enthaltenen Silber zu Chlorsilber, welches an die Oberfläche des geschmolzenen Goldes tritt, während letzteres unter der Chlorsilberdecke vollständig entsilbert bleibt.

Die Scheidung auf nassem Wege oder die Scheidung in die Quartation hat davon ihren Namen, dass man früher annahm, wenn man die Scheidung des Goldes vom Silber auf nassem Wege vornehmen wolle, müsse der Silbergehalt das Dreifache des Goldgehaltes betragen. Man schmilzt die Legirung mit der erforderlichen Menge Salpetersäure zusammen, granulirt das Metallgemisch und übergiesst es in einem Platinkessel mit vollem, chlorfreier Salpetersäure von 1,320 spec. Gewicht. Silber wird gelöst, während Gold unlöslich bleibt. Das Gold wird in einem Tiegel mit Borax und Salpeter umgeschmolzen. Aus der Lösung fällt man das Silber mit Kochsalz und reducirt das Chlorsilber.

Die Goldscheidung durch Schwefelsäure oder die Affinirung empfiehlt sich vor der Quartation mittels Salpetersäure durch grössere Einfachheit und Wohlfeilheit. Am vortheilhaftesten soll die Scheidung mit einer Legirung von Kupfer und Silber gehen, die in 16 Th. nicht viel mehr als 4 und nicht viel weniger als 3 Th. Gold enthält. Die übrige Silber und Kupfer enthält. Die zur Scheidung angewendete Schwefelsäure soll ein spec. Gewicht von 1,848 haben. Man übergiesst in dem Gefässe die Legirung mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, bis nach 12 Stunden die Lösung des Silbers und Kupfers vollständig vor sich gegangen ist

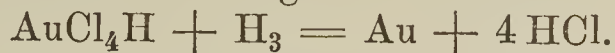


Wenn alles Silber und Kupfer in Sulfat umgewandelt worden ist, wird die Lösung in eine Bleipfanne abgegossen, das darin zu einem Krystallbrei erstarrte Silbersulfat mit einem eisernen Spaten ausgestochen und in bleierne, mit heissem Wasser bespülte Fällpfannen gethan. Das Ausfällen des Silbers geschieht durch Kupferbleche. Die entstehende Lösung von Kupfersulfat wird, nachdem die freie Schwefelsäure durch Kupferoxyd möglichst vollständig neutralisirt worden ist, auf Kupfersulfat verdünnt. Das ungelöst zurückbleibende Gold wird durch Kochen mit Natriumcarbonat befreit, Behandlung mit Salpetersäure von beigemengtem Eisenoxyd, Schwefelkupfer und Kupfersulfat befreit, getrocknet und mit etwas Salpeter umgeschmolzen. — Die Anwendung dieser Scheidungsart hatte es möglich gemacht, kupferhaltiges Silber mit einem Silbergehalte von $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{10}$ Proc., den man in älteren Silbermünzen findet, zu affiniren.

Nach Gutzkow's Vorschlag werden in der Münze von San Francisco verarbeitete Goldbarren aus Californien, welche man so stellt, dass sie 2 Th. Gold und 3 Th. Silber enthalten und dann körnt, ferner Silber in Barren von Comstock mit 2 bis 10 Proc. Gold, welche durch Granulirung direct aufgelöst wird, und schliesslich Silber in Ziegelform mit beträchtlichem Kupfergehalt von der Amalgamation der Abgänge und aus Gruben Nevadas, welches mit Feinsilber zusammengeschmolzen wird, dass der Kupfergehalt auf 12 bis 8 Proc. herabgesetzt wird. Zur Auflösung der Legirungen dienen 66 cm weite und 45 cm tiefe Kessel aus Gusseisen, welche durch einen Gehalt von 2 bis 4 Proc. Phosphor gegen Säure widerstandsfähiger werden. Die Kessel fassen 100 bis 150 k Beschickung, welche durch eine mit Deckel verschliessbare Oeffnung mit Hutes eingetragene wird. Die eingefüllte 66° Schwefelsäure wird zum Sieden erhitzt, die Legirung eingetragen. Die über dem ungelösten Golde stehende heisse Lösung wird durch einen eisernen Behälter durch ein eisernes Rohr in darin befindliche 110° heisse Schwefelsäure von 58° B. abgehebert, von welcher 1 cbm für je 200 k behandelte Legirung erforderlich ist. Die Lösung, welche als Mutterlauge von der Krystallisation des Silbersulfates erhalten wird. Beim Abheben der Flüssigkeit krystallisirt Silbersulfat aus, Kupfersulfat bleibt in Lösung. Auf dem Silbersulfatkrystalle wird eine heisse gesättigte neutrale Eisenvitriollösung geleitet, welche das Kupfersulfat löst, dann das Silbersulfat reducirt, die freie Säure aufnimmt und an Eisen überführt, blaue, dann als braune Flüssigkeit abfließt, bis eine grüne Farbe das Ende der Reduction zeigt. Die blaue kupferhaltige Flüssigkeit wird von der braunen getrennt aufgefällt, in letzterer befinden sich etwa noch 2,5 Proc. Silber gelöst. Die Reduction ist in 3 bis 4 Stunden beendigt. Die Eisenoxydlösung wird durch Behandeln mit Eisenabfällen wieder in Oxid verwandelt (J. 1882, 164; 1887, 446; 1897, 314).

Beim Goldscheidungsverfahren der Norddeutschen Affinirung sind nach Wohlwill (J. 1898) Lösungen von Goldchlorid vorzüglich verwendbar, wenn sie ausserdem Salzsäure oder Alkalichlorid enthalten. Ohne letztere wird das Gold abgeschieden, aber die Goldanode geht nicht in Lösung, sondern es entweicht das Gold. Dieses Verhalten wird damit erklärt, dass Gold nur dann in Lösung geht, wenn

zur Bildung der complexen Verbindungen AuCl_4H , AuCl_4K u. s. w. gegeben, in welchen das Gold als complexes Anion AuCl_4 vorhanden ist. Bei höherer Stromdichte bez. grösserer Stromdichte ist mehr Salzsäure nöthig, um das unausgenutzte Gold von Chlor zu verhindern; bei höherer Temperatur, z. B. 60 bis 70°, genügt ein geringer Salzsäurezusatz als bei niedrigerer Temperatur. — Die Goldabscheidung an der Kathode nach der Gleichung:



Nach diesem Verfahren lässt sich eine 4 kg wiegende Goldplatte von 4 mm Dicke mit einem Strom von 308 A. (Stromdichte etwa 1000 A. auf 1 qm) in 15 Stunden auflösen. — Von den fremden Metallen reichern sich Platin und Palladium, da sie bei niedriger Spannung von 1 Volt nicht ausgefällt werden, in der Lösung an und können gewonnen werden. Andere Platinmetalle sowie Silber gehen, letzteres als Silber, in den Anodenschlamm. In diesen gehen ferner beträchtliche Mengen Silber Proc. und mehr der niedergeschlagenen Goldmenge; zur Erklärung dieser Erscheinung wird angenommen, dass an der Anode Gold zum Theil auch als Goldchlorür in Lösung geht, welches sofort wieder in Goldchlorid und elektrisch neutrales Gold übergeht. Auch geht unzerlegtes Goldchlorür in Lösung und scheidet sich nach demselben Mechanismus zugleich mit dem übrigen Gold an der Kathode aus; daher ist die Menge des Goldschlammes grösser, als dem Faraday'schen Gesetz entspricht.

Nach den Patenten der Affinerie (J. 1897, 365 u. 387) wird in ähnlicher Weise, wie dies bei der elektrolytischen Kupfer- und Silber-Raffination geschieht, die Lösung des Rohmaterials zur Fällung des reinen Goldes in einer einzigen Operation erreicht. Dafür ist erforderlich, die Zersetzung der als Elektrolyt dienenden Goldlösung durch den elektrischen Strom zu vermeiden, wie an der Kathode reines Gold abgeschieden wird, unter dem Einfluss der an der Anode abgeschiedenen Ionen Gold, bez. Gemengtheile desselben in die Lösung überzuführen und demgemäss bei continuirlicher Ausscheidung von reinem Gold der Goldgehalt der Lösung annähernd der gleiche bleibt. — Es darf also während der Dauer der elektrischen Lösung, wenn etwa eine Lösung von Goldchlorid als Elektrolyt in Anwendung gebracht wird, Chlor in gasförmigem Zustande frei werden, weil der abgeschiedene Chlormenge Gold oder dessen Beimengungen ungelöst bleiben müssten. Nun erfordert aber die Zersetzung der Golddelektrolyse, das geeignet sein soll, das gebräuchliche chemische Verfahren, die Anwendung sehr hoher Stromdichten, weil nur bei diesen eine hinlängliche Wiedergewinnung des Goldes zu erzielen ist. Versucht man demgemäss in einer Lösung von Goldchlorid bei hohen Stromdichten die elektrochemische Lösung von Anoden aus reinem Gold, so zeigt sich eine wesentliche Abweichung von dem Verhalten des Goldes und des Silbers bei den analogen Verfahrensweisen zur elektrolytischen Reinigung dieser Metalle. Während es hier für die continuirliche Ueberführung der Anodenbestandtheile in die Lösung im Wesentlichen gleichgültig ist, ob die Lösung neutral, schwach oder stark sauer, concentrirt oder mässig verdünnt, sowie ob sie kalt oder warm ist, sind diese Verschiedenheiten bei der elektrochemischen Lösung des Goldes, insbesondere bei den hier in Betracht kommenden hohen Stromdichten von entscheidendem Einflusse. Wird eine neutrale Lösung von Goldchlorid zwischen Golddelektroden zersetzt, so entweicht auch bei sehr geringen Stromdichten (Dichten unter 10 Amp. auf 1 qm) das an der Anode abgeschiedene Chlor, ohne auf das Metall zu wirken, und an diesem Verhalten wird durch Erhöhung der Temperatur nichts geändert.

Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei etwas höheren, aber immer noch weit unter 10 Amp. auf 1 qm liegenden Stromdichten, wenn man als Elektrolyt eine schwach saure Lösung von Goldchlorid verwendet, wie sie beim Verdampfen der Lösung von Gold in Königswasser erhalten wird. Die Untersuchung hat nun ergeben, dass die störende Abscheidung von gasförmigem Chlor durch die Zufügung überschüssiger Salzsäure zum Elektrolyten verringert und selbst vollständig verhindert werden kann. Es hat sich gezeigt, dass bei bestimmter Temperatur dem bestimmten Gehalt der Säure ein Maximum der Stromdichte entspricht, bei dem die gesammte Menge des an der Anode abgeschiedenen Chlors von dem Metall der Anode gebunden wird, und dass dieses Maximum der Stromdichte und der zu bindenden Chlormenge sich mit dem Gehalt der Lösung an Salzsäure ändert. Eine weitere sehr bedeutende Erhöhung eben dieses Maximums bei gegebenem Säuregehalt lässt sich durch die Steigerung der Temperatur zu erzielen. Wird demnach bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Gehalt an Säure die Stromdichte über das entsprechende Maximum erhöht, so kann die dadurch bedingte mit der Stromdichte zunehmende Abscheidung von

gasförmigem Chlor sowohl durch Vermehrung des Säuregehalts wie durch Erhöhung der Temperatur innerhalb gewisser Grenzen vollständig verhindert werden. Die Versuche haben gezeigt, dass auf diese Weise durch die vereinigte Wirkung überschüssiger Säure und hoher Temperatur auch in verhältnissmässig schwachen Lösungen von Goldchlorid die unterbrochene Auflösung des Anodengoldes noch bei Stromdichten von 1000 Amp. auf 1 qm und darüber aufrechterhalten wird. Es wird demnach die Reinigung des Goldes auf elektrolytischem Wege unter Anwendung einer mit Salzsäure im Ueberschusse versetzten heissen Goldchloridlösung als am besten empfohlen.

Die Temperatur der Lösung wird am besten auf 60 bis 70° gehalten, der Goldgehalt 25 bis 30 g Gold für 1 l, der Zusatz an freier Salzsäure für 1 l Lösung beträgt je nach angewendeten Stromdichte etwa 20 bis 50 cc rauchender Säure von 1,19 spec. Gewicht. Der Verlauf der Arbeit durch Verdunstung und anderweitigen Verbrauch der Salzsäure lässt sich mannigfaltig ändern kann, ist als maassgebend anzusehen, dass bei richtiger Temperatur ein Mangel an freier Salzsäure sich durch Entwicklung von gasförmigem Chlor bemerklich macht, bei Wahrnehmung des Chlorgeruches also bis zum Verschwinden der Salzsäure zur Lösung hinzuzusetzen ist, nachdem zuvor ausser Frage gestellt worden, dass ein erhebliches Sinken der Temperatur nicht stattgefunden hat. Nimmt man zur Erklärung die Beobachtung an, dass der secundäre Vorgang, durch den an der Anode die Beseitigung des Chlors und demgemäss die continuirliche Ueberführung der Anodenbestandtheile in die Lösung stattfindet, in der Bildung einer Verbindung $\text{AuCl}_3 + n\text{HCl}$ besteht, so folgt daraus, dass die Flüssigkeit in der nächsten Umgebung der Anode um so mehr freien Chlorwasserstoff enthalten muss, je grösser die Stromdichte und demgemäss die für die Oberflächeneinheit der Anode bindende Chlormenge ist, also je mehr bei constantem Strom im Verlauf der Arbeit die Stromstärke sich verkleinert oder bei constanter Oberfläche die Stromstärke gesteigert wird.

Ist die Temperatur die richtige und der Salzsäuregehalt genügend, so gehen die Einflüsse des elektrischen Stromes mit dem Gold die meisten Verunreinigungen desselben mit diesen auch der Gesamtgehalt des Platins und Palladiums, in die Lösung über, während das Blei bleibt in metallischem Zustand der grössere Theil des Iridiums und andere Platinsalze mit diesen wird der Silbergehalt in Form von Silberchlorid in festem Zustande abgefallen, desgleichen ein Theil des Bleies als Bleichlorid; sobald die Lösung mit diesem ganz oder fast gesättigt ist, und Wismuth als Oxychlorid, sofern der Salzsäuregehalt der Lösung für die Lösung nicht ausreichen sollte. Dem auf diese Weise an der Anode ausgeschiedenen, in unbedeutenden Mengen leicht abfallenden unlöslichen Schlamm ist, abgesehen von kleinsten Bruchtheilen der unveränderten Anode, regelmässig eine überwiegende Menge (etwa 10 Proc. des Anodenmaterials) von äusserst fein vertheiltem Golde beigemischt. Die Entstehung dieses Goldabfalls lässt sich zurückzuführen, dass ein Theil des Anodengoldes zunächst nicht in Chlorid, sondern in Chlor (AuCl) übergeführt wird, dieses aber unmittelbar nach der Entstehung zum Theil wieder in Chlorid und feinvertheiltes Gold zerfällt.

Während in solcher Weise die Bestandtheile der Anode theils in die Lösung, theils am Boden sich sammelnden Schlamm übergeführt werden, wird an der Kathode eine zunehmende Verunreinigung der Lösung und bei Stromdichten bis über 500 Amp. aufrechterhalten, schliesslich reines Gold niedergeschlagen. Das niedergeschlagene Gold wird also zum grösseren Theil durch an der Anode gelöstes Gold, zum Theil durch äquivalente Mengen anderer Metalle in der Lösung ersetzt, und ebenso entspricht eine Ausscheidung von Gold an der Kathode der Ueberführung des Silbers, Bleies und Wismuths in die Form fester Verbindungen. Es findet daher unter dem Einflusse der Stromarbeit eine stete Verarmung der Lösung statt, für die ein Ersatz durch Hinzufügung von Goldchlorid regelmässig stattfinden muss, gleichzeitig erfolgende Vermehrung des Gehalts der Lösung an fremden Gemengtheilen, in solcher Weise für das Vorhandensein des nöthigen Goldgehalts gesorgt wird, auch bei beträchtlichem Ueberschuss derselben ohne Einfluss auf die Reinheit des Goldes (S. 365 u. 387).

Eigenschaften. Gold ist gelb, aber schon sehr geringe Mengen anderer Metalle können die goldgelbe Farbe ändern. Durch Poliren nimmt es hohen Glanz an. An Härte trifft es nur wenig das Blei, dagegen ist es das geschmeidigste aller Metalle; daneben besitzt es eine grosse absolute Festigkeit, welche jener des Silbers fast gleich kommt. Die Elasticität ist bedeutend, daher es auch wenig Klang besitzt. Das Volumengewicht des Goldes geht im gegossenen und nicht ausgestreckten Zustande bis 19,55, selbst bis zu 19,6, wenn es nach der Bearbeitung verdichtet worden ist. Gold schmilzt bei 1061 bis 1072° (J. 1898) und nach dem Guss in den Formen stark zusammen. Schmelzendes Gold leuchtet mit rother Farbe. Die Eigenschaft des Goldes, an der Luft, in schwefelwasserstoffhaltigen Gasen, Wasser und bei der Berührung mit allen Säuren, mit Ausnahme des Königswassers, unverändert zu bleiben, erhöht den Werth des Goldes beträchtlich. Das zu dünnen Blättern ausge-

Das Licht, je nach dem Grade seiner Ausplattung, bald mit blauer, bald mit grüner
hfallen.

Production der Welt betrug (J. 1898) in k (vgl. S. 291):

Europa:	1895	1897
Deutsches Reich	3 547 k	2 781 k
Oesterreich-Ungarn	2 753	3 278
Frankreich	362	327
Italien	280	275
Norwegen	16	15
Russland	47 825	32 408
Schweden	940	114
Türkei	12	12
Grossbritannien	205	42
 Nordamerika:		
Vereinigte Staaten	70 468	89 092
Canada	2 876	9 314
Neufundland	—	93
Mexico	8 427	10 715
Centralamerika	722	790
 Südamerika:		
Argentinien	140	474
Bolivia	98	98
Brasilien	3 359	2 200
Chile	2 118	2 118
Columbia	4 890	5 869
Ecuador	118	200
Brit.-Guyana	3 824	3 157
Holl.-Guyana	878	1 026
Franz.-Guyana	2 807	1 862
Peru	176	180
Uruguay	213	214
Venezuela	1 281	1 225
 Asien:		
China	6 998	9 993
Brit.-Indien	6 786	10 983
Japan	653	1 073
Corea	311	1 086
Malayische Halbinsel	622	778
Borneo	78	150
 Afrika:		
Witwatersrand	56 340	78 112
Andere im Transvaal	6 415	7 230
Westküste	996	755
Madagascar	603	602
 Australasien:		
7 Colonien	64 396	80 399
	307 958 k	359 040 k

(Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenw. 1898, 14.)

Legirungen. Feines Gold wird seiner Weichheit wegen nicht verarbeitet, es wird
Plattgolde und zum Malen und zum Verziern von Glas oder Porzellan angewendet.
Leitete Gold ist stets mit Kupfer oder mit Silber legirt. Man berechnete früher die
Legirungen nach Karat und Grän; man theilte die Mark = $\frac{1}{2}$ Pfund in 24 Karate, den Karat
Legirung. Unter 12karätigem Golde verstand man z. B. solches, das auf die Mark 18 Karat
Karat Kupfer oder Silber enthält. Die Kupferlegirung wird die rothe Karatirung,
Legirung die weisse Karatirung genannt.

Seit der Einführung der Mark als Münzeinheit (gleichgesetzt einem Gewicht Goldes von 0,3585 g) prägt man (seit 1871) deutsche Reichsgoldmünzen u Doppelkronen (zu 20 Mark), Kronen (zu 10 Mark) und halbe Kronen (zu 5 Mark). Reichsgesetzen vom 4. December 1871 und 9. Juli 1873 werden aus 1 k feinem 139,5 Zwanzigmarkstücke oder 279 Zehnmarkstücke oder 558 Fünfmarkstücke aus Das Mischungsverhältniss dieser Goldmünzen (von 17,2 spec. Gewicht) ist auf 900

100 Kupfer festgestellt. Es wiegt nach 10 Mark 3,982 g (= 3,585 g + 0,397 g Kupfer).

Fig. 257.

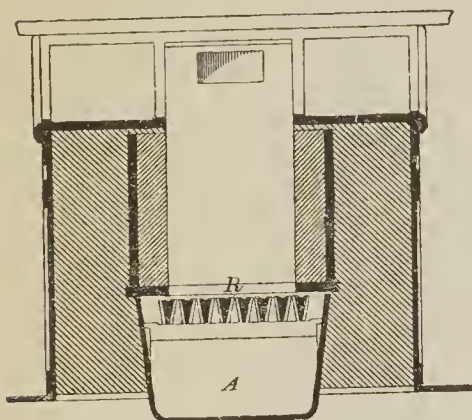
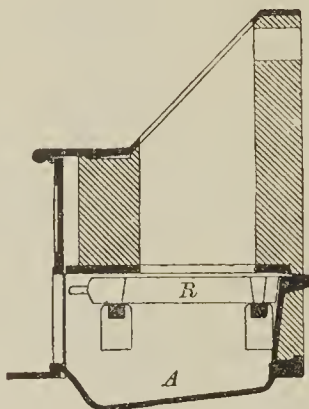


Fig. 258.



Zum Schmelzen von Gold-Silberlegierungen hat sich die in Fig. 257 und 258 bewährte, bei jeder Verlust von Gold und Silber wird. Der Schmelzofen ist dementsprechend mit Eisenplatten eingeschlossen, und einem eisernen Aschenfalle A versehen, die an den Roststäben R haftend. Metalle zu gewinnen, werden diese eingeschmolzen und längere Zeit erhalten, so dass sich Silber und Boden setzen.

Goldlegierungen erscheinen röthlichweiss oder blassgelb; um denselben nun goldgelbe Farbe des Goldes zu ertheilen, pflegt man sie in einer Lösung (Goldfarbe), aus Salpeter, Salpeter und Salzsäure bestehend, zu kochen. Die Wirkung der Goldfarbe beruht auf ihrer Eigenschaft, durch das aus ihr sich entwickelnde Chlor aus dem vergoldeten Gold etwas Gold aufzulösen und es sodann als ein dünnes Häutchen reinen Goldes auf der Oberfläche wieder abzusetzen. Der Zweck des Färbens kann auch durch eine galvanische Vergoldung erreicht werden.

Goldprobe. Um den Feingehalt einer Goldlegierung zu ermitteln, bedienen sich Goldarbeiter des Probirsteines und der Probirnadeln und behandeln den Strich mit verdünntem Königswasser, um aus dem Verschwinden oder Unverändertbleiben einen Schluss auf den Goldgehalt zu ziehen. Dieses Verfahren kann nur annähernde Resultate geben, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass die Oberfläche der zu prüfenden Legierung durch Färben und Poliren häufig goldreicher gemacht worden ist, dass also, bei Bijouteriearbeiten namentlich, die Striche auf dem Probirsteine nicht entscheiden. Bei der Goldprobe durch Kupfer wird das goldhaltige Korn, je nach seiner Farbe, mit dem dreifachen, doppelten oder gleichen Gewichte an Silber und mit ungefähr der zehnfachen Menge an Blei zusammengebracht und dann abgetrieben. Nach dem Abtreiben plattet man das silberhaltige Korn aus und dünnblecht es mit Salpetersäure, das zurückbleibende Gold wird ausgewaschen, getrocknet, gewogen.

Vergolden. Das Vergolden geschieht entweder durch Blattgold, durch Platin oder auf nassem Wege, durch die Feuervergoldung oder auf galvanischem Wege.

Mit Blattgold (geschlagenem Gold) vergoldet man Holz, Stein, Gusseisen u. s. w. Blattgold wird dargestellt, indem man feines Gold zuerst in Stangen (Zaine) ausgießt, dann zu Platten ausschlägt und durch Walzen in Bleche verwandelt. Diese Bleche werden zwischen Pergamentblättern (Pergamentform), darauf zwischen Goldschlägerhäuten (Hautform) äusseren feinen Haut vom Blinddarm des Rindes (Hautform) geschlagen. Die fertigen Goldplättchen werden in kleine Bücher aus sehr glattem Papier eingelegt, das mit etwas rothem Röthel bestrichen ist, um das Anhaften des Goldes zu verhindern. Der Abfall (Schwinn) dient zur Darstellung der (echten) Goldbronze (Muschelgold, Malergold). Die mit Blattgold zu vergoldenden Gegenstände werden zuerst mit einem Gemenge von Bleiweiss und Feinleim und Kreide überstrichen und dann mit Blattgold bedeckt. Eisernen und stählernen Gegenstände werden zuerst mit Salpetersäure behandelt, dann erhitzt, bis sie blau anliefen, und dann mit Blattgold überdeckt.

Talmigold (von Tallois zuerst in den Handel gebracht) ist die Bezeichnung für eine gelbe Kupferlegierung, welche als Blech oder Draht mit Gold plattirt und dann weiterverarbeitet wird.

Auf kaltem Wege vergoldet man, indem man feines Gold in Königswasser auflöst, die Lösung auf Leinwandläppchen taucht, dieselben trocknet und dann zu Zunder verbrennt. (Goldzunder) enthält fein zertheiltes Gold und Kohle, welche man vermittels eines in Wasser getauchten Korkes auf die vorher gereinigte und polirte Oberfläche des zu vergoldenden Gegenstandes aufreibt.

Feuervergoldung geschieht auf dieselbe Weise wie die Feuerversilberung, man auf die zu vergoldende Fläche mit Hilfe einer Lösung von Quecksilberessigsäure ein Goldamalgam aufträgt und den Gegenstand behufs des Abdampfens des Silbers erhitzt, wobei das Gold als dünne Schicht zurückbleibt. Das angewendete Gold besteht aus 2 Th. Gold und 1 Th. Quecksilber. Man ertheilt der Vergoldung entweder ein glänzendes Ansehen oder man mattirt sie. Soll die Vergoldung die röthliche der Kupferkaratirung besitzen, so taucht man die Bronzen nach dem Verrauchen des Silbers in geschmolzenes Glühwachs oder Vergolderwachs (ein Gemenge von Wachs, Bolus, Alaun und Alaun) und lässt das Wachs über Kohlenfeuer abbrennen. Hierbei wird das Oxyd des Grünspans zu Kupfer reducirt, das sich mit dem Golde zu rother Karatirung verbindet. Stahl und Eisen werden vorher verkupfert. Die galvanische Vergoldung dient meist eine Lösung von Goldchlorid in Cyankalium (S. 33).

Platin.

Vorkommen¹⁾. Das Platin findet sich nur gediegen, besonders am Ural, viel weniger in Amerika (Columbia, Peru). In der neueren Zeit hat man auch gediegenes Platin unter and in Californien, im Oregongebirge, in Brasilien, auf Haïti, ferner in Australien und Insel Borneo gefunden, auch im norwegischen Kirchspiele Roeraas, sowie im Sande des Ofusses im nördlichen Lappland. Am Ural sind es besonders die Serpentinstöcke, die Platinreichthum bedingen; die Chloritschiefer erscheinen als die Träger des Goldes. Beide Steine vergesellschaftet sich finden, so findet man in einer Edelmetallseife sowohl auch Platin gemeinschaftlich. Der Uralrücken, welcher reichlich Stöcke von Serpentin und der eigentliche Träger der Platinablagerungen. Die Verbreitung des Platins ist durch seinen Breitengrade 57° bis 59½° begrenzt. Die Hauptverbreitung des Platins liegt am Westabhange des Urals, an einigen Zuflüssen der Tura, welche sich links in den Tobol ergießen, bei Tobolsk in den Irtys von der linken Seite mündet. Am Westabhange des Urals verhältnissmässig wenig vorhanden.

Als Platinerz, gediegenes Platin, rohes Platin in dem Handel vorkommenden Erze sind von Platin mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Eisen, Kupfer und enthalten ausserdem gewöhnlich noch Körner von Osmium-Iridium, Gold, Chromeisen, Spinell, Zirkon und Quarz. (Vgl. J. 1896, 235.)

Platinerze vom Ural (I), Columbien (II), Choco (III), Borneo (IV) und Californien (V) z. B.:

	I	II	III	IV	V
Platin	86,50	84,30	86,16	71,87	57,75
Rhodium	1,15	3,46	2,16	—	2,45
Iridium	—	1,46	1,09	7,92	3,10
Palladium	1,10	1,06	0,35	1,28	0,25
Osmium-Iridium	1,14	—	1,91	8,43	27,65
Osmium	—	1,03	0,97	0,48	0,81
Kupfer	0,45	0,74	0,40	0,43	0,20
Eisen	8,32	5,31	8,03	} 8,40	7,70
Kalk	—	0,12	—		
Quarz	—	0,60	—		

jährliche Ausbeute an Platin beträgt am Ural 2700 bis 4300 k, in Südamerika (Columbia, Brasilien, Peru) etwa 400, auf Borneo 100 k.

Am Ural geschieht das Verwaschen des platinhaltigen Sandes, welcher in 1 t etwa 4,3 g Platin enthält, in geneigten Gerinnen und auf geneigten Herden durch Handarbeit oder Wasserkraft, bei thonigen Geschicken auch in mit Rührwerken versehenen cylindrischen Maschinen mit Hilfe von Maschinenkraft. Man erhält angereicherte Schliche, welche zum Schluss auf einer geneigten Herde durch Handarbeit concentrirt werden. Die concentrirten Schliche werden zuerst mit Quecksilber behandelt, um das Gold aus denselben auszuziehen, und gehen dann als Rohplatin in den Handel. Sie enthalten dann 75 bis 85 Proc. reines Platin, ferner

Das Platin wurde von Antonio d'Ulloa in dem goldführenden Sande des Flusses Pinto (Neugranada) in Südamerika entdeckt; es wurde anfänglich für Silber gehalten, bis der schwedische Münzdirector Scheffer das Platin als eigenthümliches Metall erkannte. Das Platin kommt im Ural seit 1819 bekannt.

Chromit, eine kleine mit dem Platin legirte Menge von Eisen, Osmium und Iridium i bis zu 5 Proc. und andere Platinmetalle, wie Palladium und Ruthenium. In Russland Rohplatin in Porzellanschüsseln mit Königswasser behandelt. Die so erhaltene Lösung zur Trockne gedampft, der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen, die erhaltene wird wieder eingedampft, der Rückstand wird wieder mit Salzsäure behandelt, die Lösung eingedampft und diese Behandlung wird so lange fortgesetzt, bis man eine von Sal vollständig freie Lösung erhält. Die letztere wird nun von dem aus Sand, Chromit, denen Platinmetallen u. s. w. bestehenden Rückstände abfiltrirt. Aus der Lösung wird gefässen mit Chlorammonium das Platin als Ammoniumplatinchlorid gefällt, dieses gewaschen, getrocknet, in einer Muffel geglüht, der erhaltene Platinschwamm wird Deville'schen Ofen zusammengeschmolzen. (Vgl. J. 1891.)

Nach Descotil und Hess soll man die Platinerze behufs der Abscheidung de mit der 2- bis 4fachen Menge Zink zusammenschmelzen, die entstehende spröde Masse pu verdünnter Schwefelsäure das Zink und den grössten Theil des Eisens ausziehen, d bleibende Masse erst zur Entfernung von Eisen, Kupfer und Blei mit Salpetersäure und Königswasser behandeln und darauf wie gewöhnlich verfahren.

Nach Deville und Debray schmilzt man das Platinerz mit dem gleichen Gew glanz und etwas Glas und erhält dadurch einen Regulus, auf dessen Grund das Osmi sich befindet, während auf dem Regulus eine Bleischlacke schwimmt. Der platinhaltig wird hierauf auf dem Treibherde abgetrieben, wobei die fremden Metalle sich verflücht sich in die Herdmasse ziehen, während das zurückbleibende Platin durch Umschmelze tiegeln gefeint wird.

Mylius und Förster (J. 1892) schmelzen das Rohplatin mit 10 Th. Regulus wird in der Wärme mit sehr verdünnter Salpetersäure so lange beha keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist. Es bildet sich eine Lösung ausser etwa 98,4 Proc. des angewendeten Bleies kleine Mengen von Platin, und Eisen, sowie alles Palladium und Kupfer enthält. Es hinterbleibt ein s Metallpulver, welches man abfiltrirt, auswäscht und in der Wärme mit ve Königswasser (2 Vol. Salpetersäure, 8 Vol. conc. Salzsäure und 90 Vol. behandelt. Nach 5- bis 7stündigem Angriff hat das Königswasser das no Blei, sowie das Platin und Rhodium vollständig gelöst, während in grauem eine Legirung zurückbleibt, welche alles Iridium und Ruthenium, sowie ein des Eisens enthält, wenn dies Metall überhaupt in merklicher Menge vorha Aus der Lösung wird das Blei mit Schwefelsäure gefällt, dann das Platin a salmiak. (Vgl. J. 1879, 262.)

Eigenschaften. Das Platin ist ein fast silberweisses, doch etwas ins S gehendes glänzendes, hämmer- und streckbares Metall, welches so weich ist, dass e Scheere geschnitten werden kann. Es lässt sich zu fast mikroskopisch feinen Drä ziehen; zu diesem Behufe überzieht man einen Platindraht mit Silber und lässt das St die Drahtstrecke gehen; wenn der Draht möglichst fein ausgezogen ist, behandelt man mit Salpetersäure, welche das Silber löst, das Platin aber unangegriffen lässt. Das spe des gehämmerten Platins ist 21,5. — Platinschwamm und Platinmohr haben c schaft, Gase in ausserordentlich bedeutender Menge in ihren Poren aufzunehmen; kon Wasserstoffgas mit diesen Stoffen zusammen, so verbindet sich derselbe mit dem Sauer Mitwirkung des Platins zu Wasser. Diese Verbindung geht aber unter so grosser Wärme lung vor sich, dass das Platin ins Glühen kommt und der darauf geleitete Wasserstoff wird (Döbereiner'sches Wasserstofffeuerzeug). — Der Platinmohr ist höchst theiltes Platin, welches man entweder darstellt, indem man schwefelsaures Platin m saurem Natrium und Zucker kocht, wodurch der Platinmohr als schwarzes Pulver fällt, oder indem man Zink mit Platin zusammenschmilzt und die Legirung mit v Schwefelsäure behandelt. Der Platinmohr besitzt die Eigenschaft, Sauerstoff zu in noch höherem Grade als der Platinschwamm; er dient zur Erzeugung von Alkohol, besonders aber für Schwefelsäureanhydrit (s. d.).

Das gehämmerte Platin kann durch Austreiben oder auch durch Schm Giessen verarbeitet werden. Es dient zur Anfertigung vieler Apparate, welche d Temperatur und die meisten Stoffe nicht angegriffen werden, nichtsdestoweniger ab grössten Vorsicht zu behandeln und namentlich vor der Berührung mit ätzenden schmelzendem Salpeter, freiem Chlor (Königswasser), Schwefel (Schwefellebern), geschmolzenen Metallen und leicht reducirbaren Metalloxyden zu hüten sind.

reines Platin für Tiegel u. dgl. zu weich ist, verwendet man hierzu haltiges. Platintiegel von Heräus z. B.:

Pt	96,90
Ir	2,56
Rh	0,20
Pd	Spur
Ru	0,02
Fe	0,20

n fertigt aus dem Platin Bleche, Drähte, Tiegel, Löffel, Löthrohrspitzen, Blitzableiter-Retorten, Zangen, Kessel für Affinirwerkstätten und Schwefelsäurefabriken; man benutzt zur Herstellung galvanischer Elemente, zu Galanteriewaaren, zu Glühlampen und zum Anfertigen von Kupferschalen, Porzellan, Steingut und Glas. Die Aichmaasse bestehen aus 100 Th. Platin und 10 Th. Iridium. In Russland hat man seit dem Jahre 1828 Platin zu Münzen und zwar zu Drei-, Sechs- und Zwölfrubelstücken ausgeprägt, 1845 ist aber die Ausprägung von Platinmünzen (die im Ganzen 14 250 k ausmachten) eingestellt und sind die Münzen zurückgezogen worden.

Zinn.

orkommen. Das Zinn gehört zu den selteneren Metallen¹⁾. Es findet sich in der Natur nicht gediegen, sondern oxydirt als Zinnstein, Stannit, Cassiterit, SnO₂, und als Schwefelzinn mit anderen Schwefelmetallen verbunden in Zinnkies, Fe₂SnS₄. (Cu₂)₂SnS₄, vor. Die Haupterzfelder der Zinnerzförderung sind Cornwall und die malayische Halbinsel (Straits), die Inseln Mindanao und Billiton und die australischen Colonien (Neu-Süd-Wales, Queensland und Tasmanien). In Deutschland kommen Zinn- und Zinnblei-erzgebirge, namentlich auf sächsischer, weniger auf böhmischer Seite, steht in der Provinz, geringe Mengen werden in Russland, Peru, Bolivia und Japan gewonnen, und in Mexiko (Durango), sowie die Vereinigten Staaten stehen erst am Anfange einer nennenswerthen Förderung. Zinnstein, so wie er sich als Bergzinnerz im Granit, Syenit, Glimmerschiefer, Porphyr oder auf secundärer Lagerstätte, den sog. Zinnseifen (Ablagerungen von verwitterten Geröllen) als Seifen- oder Stromzinn (Holzzinn, Cornish-Zinn, Waschzinn, Barilla) findet, enthält ausser Zinnoxid Schwefel, Arsen, Zink, Eisen, Kupfer und andere Metalle. Doch kommt der Zinnstein im Sande der Flüsse zuweilen als fast reine Zinn- oder Zinnblei-erz vor. Bergzinnerz wird zuerst durch Pochen und Schlämmen von der anhängenden Bergart befreit und in Röstern vom Schwefel, Arsen und Antimon befreit²⁾.

Reduction des Zinnoxides geschieht in Schachtöfen oder in Flamm-

Schachtöfen haben einen runden, quadratischen oder oblongen Querschnitt von 1 bis 2 miger Höhe, sind seltener Zugöfen, meist ein- bis dreiförmig; bei Verwendung von reicheren Holzkohlen statt Koks scheint in den kühleren Ofenzonen Cyanogen ein kräftiges Reductionsmittel zu sein, in tieferen Ofengegenden dagegen sind Kohlenstoff und Kohlenoxyd. Die Schlacke besteht hauptsächlich aus Silicaten und anderen anwesenden Basen, zuweilen mit Titanaten und Wolframaten, und mit eingemengtem und verschlacktem Zinn. So lange die Schlacken eine beträchtliche Menge verschlacktes Zinn enthalten, wird eine Reduction von metallischem

Vgl. E. Reyer: Zinn (Berlin 1881). Das Wort Zinn wird von dem altsächsischen Zinn, offenbar eine Corruption aus stan, der Ableitung des lateinischen stannum. Die Zinninseln (Plin. 34. 47). Die Zinngruben in Sachsen wurden 1240 aufgefunden. 1490 schickte England Techniker mit dem Auftrage nach Deutschland, sich Kenntniss in der Zinninnung zu verschaffen. Bei der Rückkehr nahm man deutsche Arbeiter mit, und die Engländer bauten demnächst ihre erste Verzinnungsanstalt in Dean Forest. Die Schmelzarbeiten wurden damals sämtlich mittels Holz oder Holzkohle vorgenommen, und erst im J. 1680 wurde durch Ryce oder Beecher die Steinkohlenfeuerung auf. 1880, 196; 1883, 228; 1885, 171; 1887, 465; 1889, 333.

Eisen verhütet, indem sich Zinnsilicat mit metallischem Eisen in Eisensilicat und metallisches Zinn umsetzt.

Nach dem zu Altenberg (im sächsischen Erzgebirge) gebräuchlichen Verfahren wird das geröstete Zinnerz im Schachtofen (Fig. 259 und 260), von etwa 3 m Höhe, dessen Wände aus Granit auf einem Mauerwerke von Gneiss ruhen, verschmolzen.

Fig. 259.

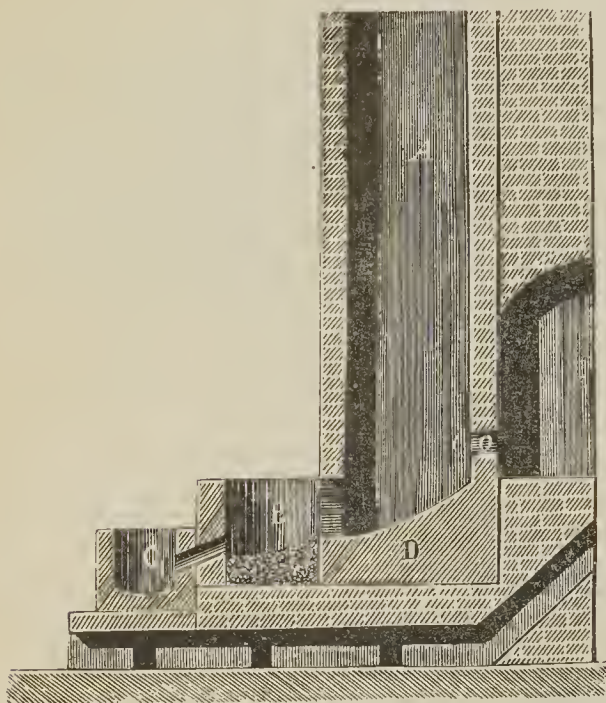
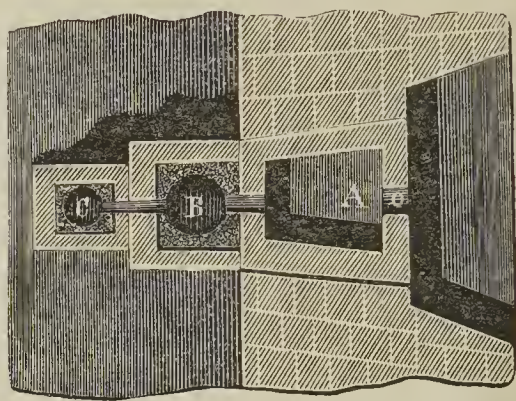


Fig. 260.



Bodenstein *D* besteht aus einem Stück muldenförmig ausgehauen, der Vorherd *B* durch eine Stichöffnung mit einem eisernen Rohr in Verbindung; bei *o* mündet die Düse des Blases in den Schacht. Das Erz wird mit Kohlen in den Schacht *A* geschichtet; die

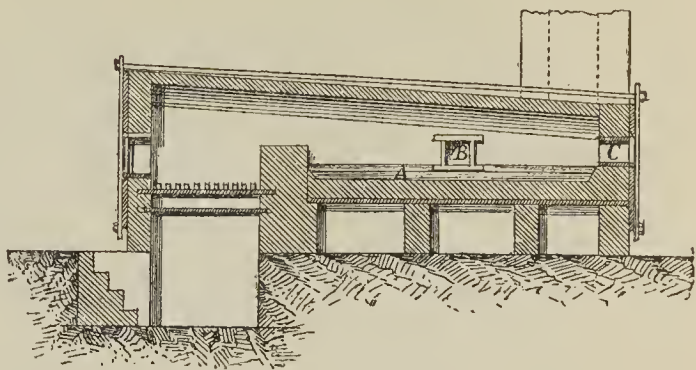
flüssige Zinn sammelt sich auf dem Vorherd *B*, von welchem es in den Schacht *A* fließt. Das reine Zinn schmilzt zuerst, fließt durch die Kohlen und sammelt sich auf dem Stichherde an, während eine strengflüssige Legirung (Dörner) von Zinn, Eisen u. s. w. zurückbleibt. Man schmilzt Erze mit 60 bis 65 Proc. Zinn, 25 bis 50, durchschnittlich 30 Proc. Schlacken vom vorhergehenden Schmelzen, 6 bis 7 Proc. Saigerdörner und anderen Zwischenproducten. Man setzt in 24 Stunden 1600 k Erz und bis 800 k Schlacken durch; zur Zeit erfolgen 450 bis 600 k Erz in 24 Stunden mit 900 k Holzkohle für 1 t Zinn. Die durch Verschmelzen der Schlacken erhaltenen Härtlinge werden nach Tostedt bei Hamburg verkauft, wo sie mit anderen Erzen verschmolzen werden. Unraffiniertes Zinn enthielt 94,5 bis 95,3 Sn, 3,6 Cu, 0,7 bis 1,9 Fe, durch Saigern raffiniertes 99,93 Sn, 0,06 Fe, Spuren von Saigerdörner 59,09 Sn, 9,24 Fe, 3,35 Wo, 11,80 Cu, Kieselsäure und 8,47, beigemengte Kohle und Sauerstoff in Verbindung mit Metallen 8,05 Proc. Schlacken mit 10 bis 12 Proc. Zinnoxid geben nach dem Umschmelzen Schlacken mit 5 bis 7, nach noch ein- bis zweimaligem Umschmelzen mit 3 Proc. Zinnoxid.

Das alte chinesische Schmelzverfahren, welches im malayischen Archipel besonders auf Banko üblich war, ist seit 1870 von Vlaanderen wesentlich verändert. Die den sächsischen ähnlichen Oefen sind mit Windgebläsen versehen. Das reine Zinn wird durch Saigern gereinigt.

Die Flammöfen (Fig. 261) in Cornwall haben einen etwa 4 m langen und einen weiten Herd *A*, auf welchem der mit Anthracitklein gemengte Zinnstein durch die Arbeitsöffnung *B* eingetragen und durch die Oeffnung *C* ausgebreitet wird. Die waller Erze enthalten nach sorgfältiger Aufbereitung 62 bis 65 Proc. Zinn (= 79 bis 82 SnO₂) mit kieseliger Substanz, 5 bis 6 Proc. Eisenoxyd und geringen Mengen Wolfram und anderen Unreinigkeiten; die bolivianischen Erze enthalten 72 Proc. Metall (= 92 SnO₂), 5 bis 6 Proc. kieselige Substanz, 1 bis 3 Proc. Eisenoxyd u. a. Das Erz wird mit 15 bis 20 Proc. magerer Kohle, wenig gelöschten

oder Zwischenproducten vorhergehender Operationen und zuweilen mit etwas Thon gemengt und mit Wasser befeuchtet. Bei lutirten Arbeitsthüren wird die Schlacke 2 bis 3 Stunden lang stark befeuert, durchgekräht, wieder stark gefeuert, das Durchkrähen in Zwischenräumen wiederholt, bis die Schlacke bei der Temperatur von schmelzender Höheisen nach 5 bis 7 Stunden beendigt. Nach mehrmaligem Durchkrähen lässt man die Masse ruhig setzen und zieht die Schlacke durch die Arbeitsthür ab; ist sie zu dick, so wird sie durch einige Schaufeln mit Wasser angesteift (*pulled slag*). Die obere Schicht, etwa $\frac{2}{3}$ des Ganzen, wird als rein angesehen und weggethan, die untere Schicht mit Zinnkörnern wird zer-

Fig. 261.



und verwaschen und mit anderen Abgängen wieder verschmolzen. Während des Prozesses ist der Stich durch einen Eisenstab verschlossen und nachdem so viel Schlacke als möglich vom Bade abgezogen, wird der Stich geöffnet, das Zinn in den am Boden befindlichen, mit Thon ausgekleideten Eisenherd abgelassen, Schlacke abgezogen, das Zinn einige Stunden stehen gelassen und sodann in Formen ausgeschöpft. Auf 1 t Zinn braucht man 1 t Kohlen.

Raffination wird das Zinn bei niedriger Temperatur im Erzofen oder in einem kleineren Flammofen eingeschmolzen, wo dann dasselbe, strengflüssige Unreinigkeitsrücklassend, durch den Stich continuirlich in den Raffinirkessel abfließt, bis 6 bis 7 t hält. Der Stich wird dann geschlossen, das Feuer verstärkt und das Zinn in einen anderen Kessel abgelassen und besonders raffiniert. Der Rückstand vom Saigern geht ins Schlackenschmelzen oder wird abgesetzt. Nach Abschäumen des Zinns im Raffinirkessel wird in dasselbe ein an dem Ende einer Eisenstange beschwertes Gestell eingetaucht, welches ein Bündel Holz umfängt, wobei die Eisenstange an einer über eine Rolle laufenden Kette verläuft. Das Einschmelzen des Zinns dauert 1 bis 2 Stunden, das Raffiniren (Polen) besteht aus starkem Aufkochen, wobei die Unreinigkeiten oxydirt werden, etwa 3 Stunden. Nach dem Abziehen der Krätzen wird das Zinn in Formen ausgeschöpft, wobei die oberste Portion am reinsten ist (*refined tin*), die nächste noch für manche Zwecke, z. B. als Zinnfolie, nutzbar ist (Blockzinn), und der nicht verkäufliche Rückstand wieder eingeschmolzen wird.

Die größten Zinnwerke der Welt sind in den letzten Jahren auf der kleinen Insel Sumatra, die einen Theil des fast ganz von Land umschlossenen Hafens von Singapore bildet, in Betrieb gesetzt worden. Die Erze, von Selangor und Perak angeliefert, werden in Flammöfen von je 4 t Einsatz verhüttet, deren das Werk 14 besitzt. Die monatliche Erzeugung raffinirten Zinn beträgt 1200 t. Das Verfahren der Verhüttung besteht im Rösten der Erze in ihrem Verschmelzen auf Zinn (*ore metal*) und eine reiche Schlacke in Flammöfen, das Verschmelzen der reichen Schlacke auf Rohzinn (*rough metal*) und arme Schlacke in Flammöfen zur Gewinnung von Zinn aus der armen Schlacke in Flammöfen und im Raffiniren des Zinns aus Erzen und Schlacken erhaltenen Zinns. Eine Röstung mit darauf folgendem Aufkochen der Erze findet nur bei Mispickel, Pyrit und Kupferkies enthaltenden Erzen statt, die Elemente, welche die Eigenschaften des Zinns nachtheilig beeinflussen, nach Möglichkeit durch Schmelzarbeit zu entfernen. Es sind dies besonders Arsen, Schwefel und Kupfer. Die Mengen dieser Elemente reichen hin, um das Zinn zu den meisten Verwendungen (z. B. zur Herstellung von geringem Löthzinn) untauglich zu machen. Arsen und Schwefel werden durch wiederholtes Rösten der Erze und Verwaschen des Röstgutes entfernt. Das Zinn erhält man durch Verwitternlassen der Erze nach Möglichkeit in Sulfat überzuführen und dann durch Wasser auszulaugen. Die Röstung wird in Muffelöfen ausgeführt. — Das Verschmelzen der Erze auf Zinn und reiche Schlacke wird in grossen Flammöfen vorgenommen,

unter denen ein zum Theil mit Wasser gefülltes Gewölbe angebracht ist, um das durch des Ofens durchsickernde Zinn in Gestalt von Granalien aufzunehmen. Der Herd ist aus festen Steinen hergestellt, über denen eine Lage Thon angebracht ist. Er ist 4,88 m in der Mitte 2,97 m und an der Feuerbrücke 1,83 m breit. Die Rostfeuerung ist je nach Beschaffenheit der Steinkohle 1,83 bis 2,05 m lang und 1,22 bis 1,37 m breit. Die Höhe der Rostfläche bis zum Gewölbe beträgt 0,76 m. Das Erz wird mit 13 bis 15 Proc. magere Steinkohle oder Anthracit und 3 Proc. Krätzen vom Raffiniren des Zinns beschickt. Der Inhalt des Ofen beträgt 4 t; seine Verarbeitung nimmt $7\frac{1}{2}$ Stunden in Anspruch. Das gewonnene Zinn, welches 99,5 Proc. reines Metall enthält, wird raffinirt. In der Schlacke sind 40 Proc. Zinn vorhanden. Eine Analyse ergab 35 Proc. Zinn, 15 Proc. Silicium, Aluminium, 9 Proc. Eisen, sowie nicht bestimmte Mengen von Magnesium, Titan, Calcium, Mangan. Das Verschmelzen der reichen Schlacke auf Rohzinn und arme Schlacke ist ein einziges reducirendes und niederschlagendes Schmelzen. Das in der Schlacke als Silicat haltene Zinn wird durch Eisen ausgeschieden, indem sich Zinnsilicat und Eisen in der Hitze in Eisensilicat und Zinn umsetzen. Die Schlacke wird mit Eisen, Kalkstein, Krätzen und Anthracit beschickt. Als die beste Zusammensetzung der Beschickung nachstehende ermittelt: 30 Th. Schlacke, 12 Th. Raffinirkrätze (aus Zinnoxid und Eisen bestehend), 2,75 Th. Eisen, 6 Th. Anthracit (Culm), 2,4 Th. Kalkstein. Die Oefen haben dieselbe Einrichtung wie die Oefen zum Verschmelzen der Erze. Der Schmelzproceß dauert 7 Stunden; man erhält Rohzinn (rough metal) und arme Schlacke. Das erstere enthält 99,5 Proc. Zinn, der Rest ist hauptsächlich Eisen. Die Schlacke enthält gegen 60 Proc. Kieselerde, 2,5 Proc. Zinn als Silicat und bis 10 Proc. Zinn in der Form von Körnern. Aus der Schlacke wird das Zinn gewonnen, indem sie mit einer geringen Menge von Kohle und Eisen in Flammöfen umgeschmolzen wird. Hierbei setzen sich die Zinnkörner (prills) ab, während das verschlackte Zinn zum Theil reducirt wird und sich mit den Körnern verbindet. Die durchschnittliche Zusammensetzung der Beschickung ist: 40 Th. arme Schlacke, 20 Th. Kohle (Culm) und 2,5 Th. Kalkstein. Das Verschmelzen eines Einsatzes dauert 5 bis 6 Stunden. Man gewinnt unreines Zinn und eine Schlacke, welche abgesetzt wird. Das unreine Zinn enthält 80,5 Proc. Zinn und 19,5 Proc. Eisen, die Schlacke im Durchschnitt noch 5 Proc. Zinn. Beim Schlackenschmelzen erzeugte Zinn wird zweimal raffinirt, während das beim Verschmelzen der Erze gewonnene nur einmal raffinirt wird. Das erste Raffiniren des Zinns wird im Erzschmelzofen vorgenommen. Man erhält hierbei ein Zinn mit 95 Proc. Metall, sowie Krätze mit 65 Proc. Zinn und 25,5 Proc. Eisen. Die Krätze wird bei der Verarbeitung der Schlacken zugefügt. — Zum zweiten Raffiniren des Schlackenzinns dient das Raffiniren des Zinns vom Erzschmelzen dient der Saigerflammofen. Hierbei erhält man Saigerdörner mit 65 Proc. Zinn und 11,5 Proc. Eisen (von den Metallen ist eine beträchtliche Menge als Oxyde vorhanden) und raffinirtes Zinn. Aus 100 Th. unreinem Zinn erhält man 96,5 Th. raffinirtes Zinn und 4,5 bis 5 Th. Saigerdörner. Das ausgesaigerte Zinn wird in einem eiserne Kessel abgestochen, aus denen man es mit Löffeln ausschöpft und in einem Strahle in einen zweiten, 1,25 m tiefer liegenden Kessel hinabfallen lässt (tossing). Ist das Zinn noch nicht hinreichend rein, so wird es in diesem zweiten Kessel gepolt. Die Zusammensetzung des raffinirten Zinns ist: 99,76 Proc. Zinn, 0,07 Proc. Antimon, 0,02 Proc. Blei, 0,15 Proc. Eisen. Kupfer, Arsen und Schwefel sind nicht darin vorhanden. Das aus 100 Th. Erz gewonnene Zinn vertheilt sich auf die verschiedenen Erzeugnisse wie folgt: Metall vom Erzschmelzen (rough metal) 58 Th. mit 57,7 Th. Zinn; Metall vom Verschmelzen der reichen Schlacke (rough metal) 9 Th. mit 8,6 Th. Zinn; Metall vom Verschmelzen der armen Schlacken (rough metal) 2 Th. mit 1,6 Th. Zinn; zusammen 67,9 Th. In der Schlacke verbleiben als Verluste 32,1 Th. Zinn. (J. 1898.)

In Tostedt bei Hamburg werden von Robertson und Bense bolivianische Zinnabfälle aller Art zinnhaltigen Abfällen in zwei Flammöfen verschmolzen¹⁾.

Die Gesamtproduction an Zinn beträgt jährlich etwa 82 000 t. Davon Deutschland 900 t, Cornwall 5 bis 9000 t, Australien etwa 9000 t, Banca 9000 t, Billiton 6000 t, Straits 45 000 t, Bolivia 4000 t. China soll 10 bis 20 000 t Zinn gewinnen, zum eigenen Gebrauch.

Eigenschaften. Das Zinn besitzt eine silberweisse Farbe mit einem geringen Glanz ins Bläuliche, verbunden mit vollkommenem Metallglanze. Nächst dem Blei ist das Zinn das weichste der Metalle, doch besitzt es schon so viel Härte, dass eine frei schwebende Zinnkugel beim Anschlagen einen Klang hören lässt. Beim Biegen knirscht es um so stärker, je mehr es gebogen ist. Das Zinn ist sehr geschmeidig und lässt sich zu dünnen Blättern ausstrecken. Beim Zerreiben theilt das Zinn den Fingern einen eigenthümlichen und lange anhaftenden Geruch. D.

1) Vgl. Schnabel: Metallhüttenkunde, 2, S. 414.

des reinen Zinns ist 7,28, welches durch Hämmern und Walzen bis auf 7,29 erhöht kann. Bis fast auf den Schmelzpunkt erhitzt, wird das Zinn spröde und lässt sich durch Schläge zertheilen. Dient das Zinn zu Gusswaaren, so hängen Glanz und Festigkeit von der Temperatur des geschmolzenen Zinns im Augenblicke des Ausgiessens ab; war es so erhitzt, dass die Oberfläche des Metalles Regenbogenfarben zeigte, so erscheint es nach Erstarren auf der Oberfläche gestreift und rothbrüchig; war es dagegen zu wenig erhitzt, so bleibt es auch nach dem Erstarren matt und kaltbrüchig. Bei starker Weissglühhitze beginnt es zu sieden und sich langsam zu verflüchtigen. Das geschmolzene Zinn bedeckt sich an der Luft mit einer grauen, aus Zinnoxidul und metallischem Zinn bestehenden Haut, Zinn-oxid genannt. Durch fortgesetztes Schmelzen bei Luftzutritt verwandelt sich das Zinn in weisses Zinnoxid (Zinnasche). An der Luft büsst das Zinn nach und nach seinen

Glanz. Man verwendet das Zinn zu Geschirren zum Haus- und Tischgebrauch, zu Helmhelmen, Kühlapparaten und Röhren, zu Kesseln für Färber und Laboratorien u. dgl. Man schlägt und schlägt unter dem Stanniolhammer stellt man die Zinnfolie (Stanniol) ein, welcher die stärkere Sorte (Spiegelfolie) zum Belegen der Spiegelplatten, die zum Ausfüttern von Büchsen, Kästen, zum Einwickeln von Chokolade, Seife, Käse benutzt wird. Das Schlagsilber oder unechte Blattsilber (Silberschaum) ist ein Zinn mit etwas Zink versetzt und in dünne Blättchen ausgeschlagen. In Verbindung mit Blei wird Zinn zu Zinngeschirren verarbeitet, weil diese Legirungen härter sind als jeder der Metalle für sich und daher der Abnutzung besser widerstehen¹⁾. Eine Legirung von Zinn und Blei heisst 2pfündig, wenn sie auf 1 Pfd. Zinn 1 Pfd. Blei enthält, 3pfündig, wenn sie auf 2 Pfd. Zinn 1 Pfd. Blei enthält u. s. f. Zinn mit kleinen Mengen Kupfer, Antimon und Wismuth bildet das häufig zu Löffeln u. s. w. verarbeitete Compositionsmetall. Das Zinnmetall, welches zu Löffeln, Leuchtern, Zuckerdosen, Kaffee- und Theekannen Anwendung findet, besteht aus 90 Th. Zinn und 10 Th. Antimon. Gewöhnlich enthält Zinnmetall kleine Mengen (0,09 bis 0,8 Proc.) Kupfer, häufig auch 1 bis 3 Proc. Zink. In einem Falle fanden sich in englischer Legirung nicht unbeträchtliche Mengen (0,83 Proc.) Zinn. Die Britanniawaaren werden häufig galvanisch versilbert.

Verzinnen. Die zu verzinnenden Gegenstände werden vorher durch Scheuern, Abreiben oder durch saure Beizen gereinigt. Die Oxydation des aufgetragenen Zinns wird durch Salzsäure und Salmiak vermindert, welche beide das entstandene Oxyd augenblicklich wieder auflösen. — Die Verzinnung des Kupfers und Schmiedeeisens geht leicht vor sich, indem man das zu verzinnende Gefäss fast bis zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt, geschmolzenes Zinn aufschüttet und das Metall vermittle eines Büschels Werg, der mit etwas Salmiak befeuchtet ist, auf die Oberfläche des Kupfers durch Reiben vertheilt. Gegenstände von Eisen, wie Stecknadeln, werden behufs des Verzinnens in einem verzinnnten Kessel mit Wasser (Weissud oder Zinnsud), und mit einer Lösung von saurem weinsaurem Kali einige Tage lang gekocht. Die verzinnnten Gegenstände werden mit Kleie oder mit Sägespänen abgerieben.

— Um Eisenblech zu verzinnen, werden die Bleche mit Schwefelsäure oder Salzsäure beizt, darauf in schmelzendem Talg und dann in geschmolzenes Zinn eingetaucht. Nach dem Herausnehmen sind die Bleche hinreichend mit Zinn überzogen, werden sie aus dem Zinnbade entfernt, von überschüssigem Zinn befreit und mit Kleie gereinigt (J. 1889, 343).

Die Abfälle des Weissbleches, welche 4 bis 8 Proc. Zinn enthalten, werden gewaschen, entzinnt und als Schmiedeeisenabfälle verwerthet oder auf Eisenvitriol verarbeitet. Die Reinigung geschieht dadurch, dass man die Abfälle mit Salpetersäure und Salzsäure behandelt, um die Lösung des Zinns mittels Zink ausfällt. Beim Kochen der Abfälle mit Schwefel und Salzsäure färbt sich Natriumsulfostannat (J. 1894)²⁾. — Besser noch werden die Blechabfälle als solche in verdünnte Schwefelsäure oder auch in Natronlauge gehängt; das Zinn wird auf Kupferblech, welches mit dem negativen Pole verbunden ist, niedergeschlagen und lässt sich als solches abheben.

Wenn man verzinntes Blech mit Säuren ätzt, so geschieht es häufig, dass sich auf der Oberfläche des Zinns perlmutterartig glänzende Zeichnungen zeigen, die davon herrühren, dass das Zinn beim schnellen Erkalten krystallisirt. Durch Behandeln des Bleches mit Säuren, am besten aus einem Gemenge von 2 Th. Salzsäure, 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Wasser werden die unglänzenden Stellen blossgelegt, die, durch die ungleiche Reflexion des Lichtes, mattere und

¹⁾ Verhalten des bleihaltigen Zinns gegen Säuren J. 1879, 196; 1883, 223; 1887, 467. betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen s. J. 1887, 466.

²⁾ Sonstige Vorschläge: J. 1883, 230; 1884, 250; 1885, 173; 1887, 477; 1889, 336; 1890, 16; 1892, 271; 1896, 241.

lichtere Stellen zeigen. Auch durch längere Zeit fortgesetzte Einwirkung von geschmolzener Stearinsäure (Palmitinsäure) lassen sich die Krystallflächen erzeugen. Man nennt solches *gemort* oder *geflammt* (*moiré métallique*).

Wismuth.

Vorkommen. Das Wismuth findet sich hauptsächlich bei Schneeberg im sächsischen Erzgebirge, ferner in Peru, Chile und in Australien, meist gediegen auf Kobalt- und Kupfererzkonglomeraten im Granit, Gneiss, Glimmerschiefer, und im Uebergangs- und Kupferschiefer. Ausserdem kommt es oxydirt vor als Wismuthocker, Bi_2O_3 , mit Schwefel verbunden als Wismuthglanz, Bi_2S_3 , und als Wismuthkupfererz (mit 49,24 Proc. Wismuth).

Das meiste Wismuth liefern die sächsischen Blaufarbenwerke Oberschlema und Schneeberg, in deren Besitz sich die grossen Wismuthfundstätten zu Schneeberg befinden. — In früherer Zeit schied man das Wismuth durch Aussaigerung aus seinen Erzen ab, indem man geneigt liegenden gusseisernen Röhren erhitzte, wobei das Wismuth sich verflüssigte und ausfloss. Auf diese Weise gewann man natürlich nur den Theil Wismuth, welcher in gediegenem Zustande im Erze enthalten war, und auch diesen bei weitem nicht vollständig. Der Rest blieb als Nebenproduct bei der Verschmelzung der kobaltreichen Saigerrückstände auf Smalteglaseisen. Das Wismuth sich unter der entstehenden Kobaltspeise ansammelte und wiederum durch Erzsäuerung von dieser getrennt wurde. Das unvollkommene Verfahren der Erzsäuerung ist jedoch verlassen.

Auf den sächsischen Blaufarbenwerken kommen nach Cl. Winkler zu fast sämtlichen Wismuth- und Wismuth-Kobalterze direct zur Verhüttung, nachdem sie einem Röstprocess unterworfen hat, und werden in den Häfen der Smalteglaseisen einfach unter Kohle-, Eisen- und Schlackenzuschlag eingeschmolzen. Das reine Metall scheidet sich dabei unter der Schlacke in zwei scharfgetrennten Schichten, die obere besteht aus Kobaltspeise (Arsenkobalt mit Arsennickel und Arseneisen), die untere aus Wismuth. Da der Schmelzpunkt des Wismuth ein sehr niedriger ist, sticht man dasselbe in flüssigem Zustande ab, sobald die darüber liegende Speise erstarrt ist.

Dieses Rohwismuth ist ziemlich rein und enthält nur geringe Mengen Eisen, Nickel, Blei, Silber, Schwefel und Arsen (vgl. J. 1881, 121). Der Läuterungsprocess besteht darin, dass man auf einer schwach geneigten Eisenplatte ein Holzfeuer entzündet und Rohwismuthbroten langsam darin niederschmelzen lässt. Es fliesst dann ein fast reines Wismuth ab, während die fremden Beimengungen als Gekrätz auf der Eisenplatte zurückbleiben. Das Arsen aber zur Verflüchtigung gelangt. Das in einer erwärmten eisernen Schüssel aufgeschmolzene Raffinawismuth wird hierauf in halbkugelförmige eiserne Formen ausgekellt, die in das Wappen der sächsischen Werke tragen, welches sich im Wismuthbrote abformt. Wismuthbroten haben ein Gewicht von 10 bis 12 k und bilden die fertige Handelsware.

Nach Matthey (J. 1893) wird das Wismuth zur Entfernung von Arsen über seinen Schmelzpunkt (etwa 500°) erhitzt und fortwährend gerührt, wobei das Arsen als Arsenwasserstoff entweicht. Wird Wismuth 6 bis 8 Stunden bei 350 bis 450° zeitweilig mit einem trockenen Holzstabe umgerührt, so scheidet sich das Antimon als Oxyd an der Oberfläche ab. Arsen und Antimon sollen durch dieses einfache Verfahren völlig entfernt werden können.

Auch aus der Glätte und der Testasche vom Silberfeinbrennen stellt man in Freiberg auf nassem Wege Wismuth dar, indem man namentlich die Testasche mit verdünnter Salpetersäure auszieht; aus der Flüssigkeit fällt man durch Wasser basisches Chlorwismuth, welches nach dem Trocknen durch Schmelzen mit Soda, Kohle und Glas in eisernen Tiegeln rein dargestellt wird¹⁾.

Eigenschaften. Wismuth ist ein röthlich-weisses Metall, von starkem Glanz, blättrigem Gefüge, Härte und solcher Sprödigkeit, dass es gepulvert werden kann. Bei heftigem Hämmern ist es jedoch etwas dehnbar.

Die Zusammensetzung von sächsischem (I), von peruanischem (II) und von australischem Wismuth ist z. B.:

1) Die sächsischen Blaufarbenwerke liefern jährlich etwa 180 hk, Freiberg 25 hk, Johanngeorgenstadt 15 hk, Altenberg 5 hk und England aus überseeischen Erzen 25 hk Wismuth.

	(I)	(II)	(III)
Wismuth	99,77	93,372	94,103
Antimon	—	4,570	2,621
Arsen	—	—	0,290
Kupfer	0,08	2,058	1,944
Silber	0,05	—	—
Schwefel	0,01	—	0,430
	99,91	100,000	99,388

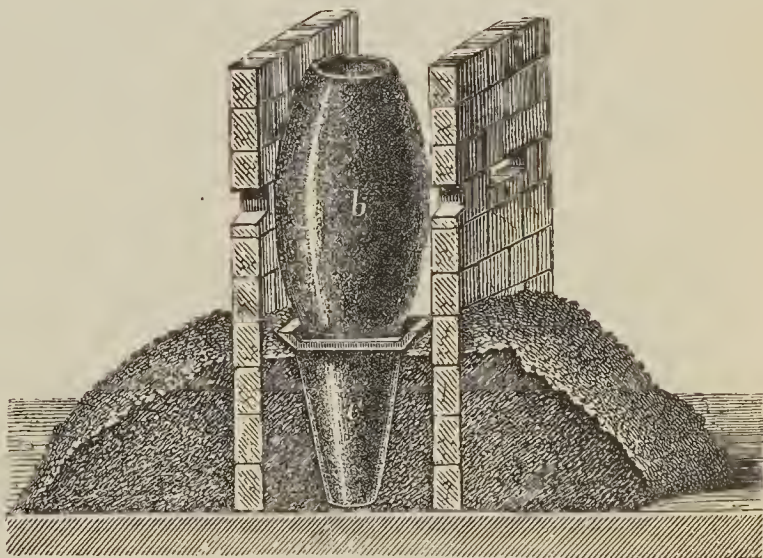
Verwendung. Man benutzt das Wismuth zu Legirungen, als Oxyd mit Borsäure und es geschmolzen zu optischen Gläsern, zu Porzellanlusterfarben, und als basisch salpeterschwefelwismuthoxyd zu weisser Schminke (*Blanc de fard*) und zu medicinischen Zwecken. Legirungen des Wismuths sind die mit Blei, Zinn und Cadmium (s. d.) die wichtigsten. Newton's leichtflüssige Legirung besteht aus 8 Th. Wismuth, 3 Th. Zinn und 5 Th. Blei, schmilzt bei 94,5°. Rose's Metall besteht aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn, schmilzt bei 93,75°. Ein geringer Zusatz von Cadmium macht diese Legirungen noch flüssiger. Eine Legirung von 3 Th. Blei, 2 Th. Zinn und 5 Th. Wismuth, deren Schmelzpunkt 91,6° liegt, eignet sich zum Abklatschen (Clichiren) von Holzschnitten, Druckformen, etc. u. s. w.

Antimon.

Vorkommen. Das Antimon¹⁾ kommt am häufigsten mit Schwefel verbunden als Grauspiessglanzerz oder Antimonglanz, Sb_2S_3 (Stibnit), der auf Lagern und Gängen und im krystallinischen Schiefer- und Uebergangsgebirge bricht, vor. Auch findet man Antimon als Antimonoxyd, Sb_2O_3 , in den beiden Mineralien Valentinit (rhombisch) und Arsenantimonit (tesseral); letzteres kommt in grosser Menge bei Constantine (in Algerien) vor.

Gewinnung. Man gewinnt das Antimon, indem man das Grauspiessglanzerz zerlegt und das Schwefelantimon hierauf entschwefelt. Das Ausschmelzen geschieht in einigen Gegenden in Tiegeln b (Fig. 262), deren Böden durchlöchert sind und die auf kleineren Tiegeln c stehen, die mit heissem Sand oder Asche gefüllt sind. Rascher lässt sich die Auswaschung des Schwefelantimons bewerkstelligen, wenn man das Antimonerz auf dem geneigten Herd eines Flammofens aufschmelzt und dafür sorgt, dass das aus dem Ofen fließende Schwefelantimon von einem Punkte des Herdes durch eine Rinne in einem ausserhalb des Ofens befindlichen Behälter fliesst.

Fig. 262.



Gewinnung des Antimons. Bei der Röstarbeit wird das Schwefelantimon auf der Sohle eines Flammofens unter beständigem Umrühren geröstet, bis es zu einem Theil in antimonsaures Antimonoxyd übergeführt worden ist. Das geschmolzene Product, die Spiessglanzasche, wird in Tiegeln reducirt. Zur Reduction genügt Erhitzen allein, da das Röstgut immer unzersetztes Schwefelantimon enthält: $3\text{Sb}_2\text{O}_4 + 2\text{Sb}_2\text{S}_3 = 10\text{Sb} + 6\text{SO}_2$; da sich aber Antimonoxyd bilden würde, wenn man keine Decke anwendete, so vermischt man die Spiessglanzasche mit rohem Weinstein oder Kohle und Soda. Man lässt den Regulus langsam

Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Es wurde von Basilius Valentinus im 15. Jahrh. hergestellt.

unter der Schlackendecke erstarren, damit er jene sternförmige krystallinische Fläche erhalte, welche man im Handel begehrt (vgl. J. 1884, 235).

Oder man entfernt den Schwefel aus dem Schwefelantimon durch ein Schlagsmittel (Eisen, Eisenschwamm). 100 Th. Schwefelantimon, 42 Th. Eisen, 10 Th. calcinirtes Natriumsulfat und 3,2 Th. Kohle haben sich als Verhältniss bewährt. Um zugleich einen arsenfreien Regulus zu erlangen, schmelzt man 16 Th. des so erhaltenen Antimons, den man, wenn er noch nicht eisenhaltig ist, mit 2 Th. Schwefeleisen versetzen kann, mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Soda zusammen und erhält die Masse eine Stunde lang im Fluss. Den Regulus schmelzt man ein zweites Mal mit 1,5 Th. und ein drittes Mal mit 1 Th. Soda, bis die Masse hellgelb ist. Zur Abscheidung des Arsens scheint die Gegenwart von Schwefel eine Bedingung zu sein, indem, wie man annimmt, eine dem Arsenkies (FeS_2) — ähnlich zusammengesetzte Verbindung entsteht (J. 1883, 207).

In England verwendet man zur Verarbeitung von Stibnit einen 16,5 m langen und 1,5 m breiten Ofen. Die Ofensohle liegt etwas tiefer als die Hüttensohle, so dass das flache Ofenfeld, welches Feuerungen und Heizraum bedeckt, sich nur wenig über das Pflaster des Arbeitsplatzes erhebt. An jedem Ende dieses langen kanalartigen Ofens befindet sich eine Feuerung. Die Heizgase nach Umspülung der Tiegel durch Oeffnungen in der kurzen Mittellinie der Ofensohle in den unterirdischen Fuchs entweichen. Seitenwände und Gewölbe des Ofens sind mit dicken Gusseisenplatten bedeckt und in geeigneter Weise verankert; auch ist die Hüttensohle, welche im übrigen mit Steinpflaster versehen ist, an beiden Längsseiten in einer Breite von 1 m mit Gusseisenplatten belegt. — In dem Ofengewölbe und natürlich auch in der Ofensohle sind 42 Oeffnungen (360 mm weit) ausgespart, welche zum Einsetzen der Tiegel dienen sollen. Diese „Topflöcher“ sind gewöhnlich mit in Eisenreifen eingewinkelten Scharmottendeckeln verschlossen. Die Tiegel haben eine Höhe von 30 cm und einen Durchmesser von 28 cm (Aussenmaasse); sie bestehen aus einer Mischung von Sourbise- und Hexham-Thon und Graphit. Von den 42 Tiegelplätzen werden die den Feuerungen gegenüberliegenden Paare zum „Sternen“, dem Raffiniren des Rohmetalles benutzt, während an den anderen Stellen das erste und zweite Schmelzen vorgenommen wird. Die erste Beschickung besteht für jeden Tiegel aus 19 k Erz, 7,2 k Schmiedeeisenabfällen, 1,8 k Salz und 0,5 k Kohle von der zweiten Schmelzung. Diese Zahlen gelten für ein Erz von 52 Proc. Metallgehalt; bei anderen Verhältnissen müssen sie entsprechend geändert werden. Das Eisen der Beschickung sollte Schmiedeeisen sein; Gusseisen eignet sich weniger gut als Zuschlag. Man benutzt mit Vorliebe Weissblechabfälle, durch welche ein weisseres Antimonmetall erzielt wird. Die Weissblechabfälle werden zu Bällen zusammengehämmert, welche natürlich nur so klein sein dürfen, dass sie noch bequem in die Tiegel, und zwar oben auf die Beschickung, gegeben werden können. Solch ein Ball wiegt aber höchstens 6 k; das fehlende Eisen wird durch die Form von Dreh- oder Bohrspänen der Beschickung zugemischt. Die gemischte Beschickung wird durch einen eisernen Trichter in den Tiegel eingeschüttet; ist Weissblech zur Beschickung, so wird der Ball oben auf die Mischung gedrückt und während der Schmelzoperation, welche durch ein eisernes Stäbchen hinuntergestossen wird. — Durchschnittlich kann man in 12 Stunden in einem Tiegel 4 Schmelzen fertig bringen. Nach Beendigung einer jeden Schmelzung wird der Tiegel gehoben und sein Inhalt in eine bereit stehende Form ausgekippt. Der entleerte Tiegel wird, wenn er noch brauchbar ist, sofort wieder in den Ofen eingestellt und erhält eine neue Beschickung. — Das in bedeckter Form abgekühlte und nach dem Erstarren von Schlacke befreite Metall enthält:

91,63	Proc.	Sb,
7,24	„	Fe,
0,82	„	S.

Es folgt nun ein Schmelzen dieses Rohmetalles mit ausgesaigertem Antimonstein. Die Beschickung ist folgende:

38 k gröblich zerkleinertes Rohmetall,
3 bis 4 k Antimontrisulfid,
1,8 k Salz (kann auch Kelpsalz sein).

Das Abschöpfen der Schlacke nach beendigter Schmelzung, wozu man sich gewöhnlich einen Löffel bedient, muss schnell ausgeführt werden. Der Abhub von dieser Operation wird der ersten Beschickung wieder zugesetzt. Das zweite Schmelzresultat ist ein Metall mit folgender Zusammensetzung:

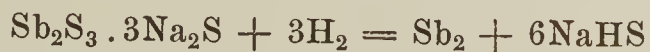
99,53 Proc. Sb,
 0,18 „ Fe,
 0,16 „ S.

man noch die letzten Verunreinigungen zu entfernen und besonders, um zu erreichen, Metall beim Erkalten „sternt“, d. h. die charakteristisch krystallinische Oberfläche noch ein drittes Schmelzen mit dem sog. Antimonfluss erforderlich. Man schmilzt 1 Th. amerikanischer Potasche mit 2 Th. gemahlenem, ausgesaigertem Antimonsulfurets

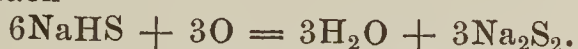
Nachdem die Masse in ruhigen Fluss gekommen ist, führt man in kleinem Maass-Probenschmelze damit aus. Gibt das mit diesem Flusse behandelte Metall noch keinen Fluss, so setzt man je nach dem Aussehen des erhaltenen Metalles von dem einen oder anderen genannten Stoffe dem Flusse noch zu, bis dieser eine Metallprobe in gewünschter Form bringt. — Das Metall der zweiten Schmelzung muss sehr gründlich von anhaftenden Schlackentheilen und unrein erscheinenden Metallstücken, wenn nöthig unter Zuhilfenahme von eisernen Hämmer, befreit werden, andernfalls würde das dritte Schmelzen vollständig verlaufen. Die bei diesem Reinigungsverfahren abfallenden Metallspäne und Stücke werden gewöhnlich bei dem zweiten Schmelzen wieder zugesetzt. — Die Beschickung für einen Versuch reicht wieder, wie vorher, aus 38 k Metall. Die Menge des Antimonflusses richtet sich nach der in die Tiegel eingepackten Metallbarren; jedenfalls müssen diese von dem Flussmittel vollständig eingehüllt sein. Man kann auf durchschnittlich 4 k des Flussmittels rechnen. Der Fluss wird zuerst in die Tiegel eingestellt, und erst, wenn man den Beginn des Schmelzens sieht, wird der Fluss zugesetzt. Sobald alles gut eingeschmolzen ist, rührt der Arbeiter mit einem eisernen Stabe schnell um und giesst dann den Tiegelinhalt sofort in die gewünschten Formen (J. 1892).

In Ungarn wird Antimon im Hochofen erschmolzen (J. 1886, 219).

Die elektrolytische Gewinnung des Antimons ist vorgeschlagen eine Lösung von Sb_2S_3 und 7,2 k $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{S}$, entsprechend der Formel $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}$ unter Zusatz von etwas Chlornatrium zu zerlegen. Erhalten werden 2,435 k Antimon und in der Lösung 1,2 k Na_2S_2 und 1,563 k $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Der Vorgang an der Kathode scheint nach der Formel



an, an der Anode nach

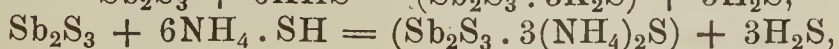
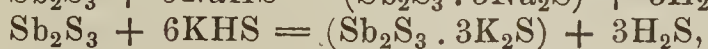
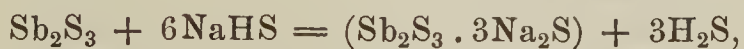
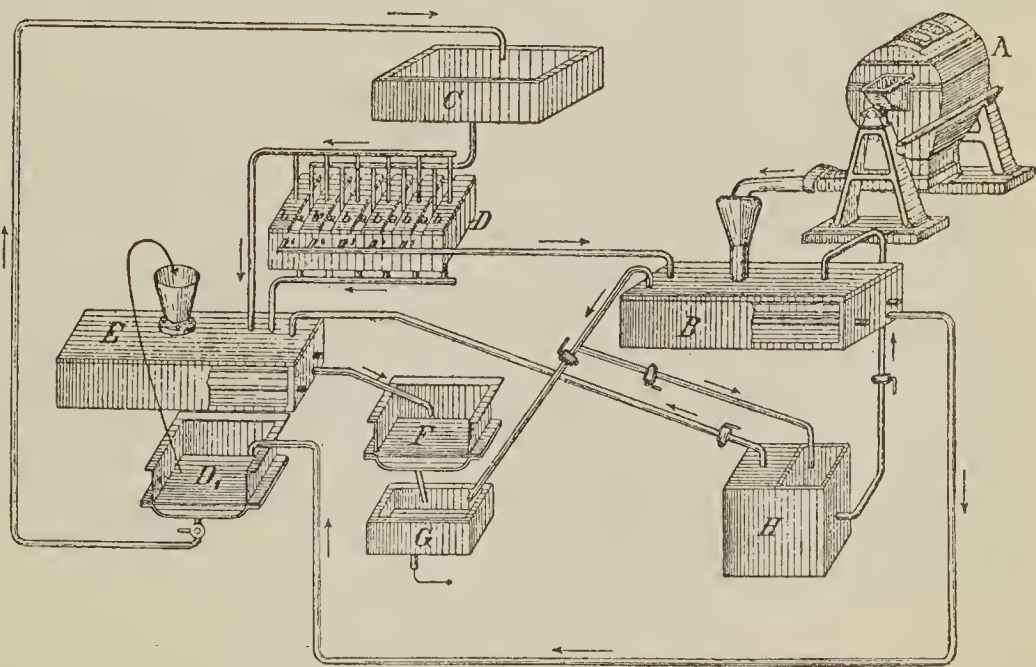


In Zersetzungszellen kann man eiserne Gefässe beliebiger Form benutzen, und dienen dieselben gleichzeitig als Kathoden. Nimmt man ein Gefäss von viereckigem Durchschnitt, so kann die Kathodenfläche durch Einhängen von Eisenplatten vergrössern. Zwischen je zwei Eisenplatten, isolirt vom Eisen, eine Bleiplatte als Anode (J. 1885, 429; 1887, 457).

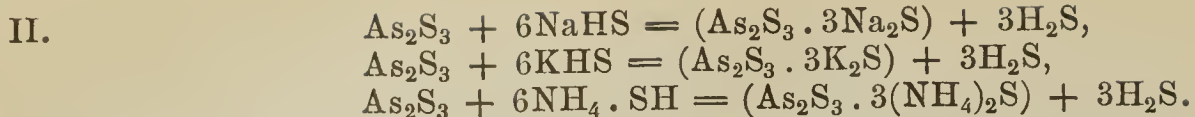
Das Verfahren von Siemens & Halske (D. R. P. Nr. 67 973) besteht im Wesentlichen darin, Sulfide, welche mit Schwefelalkalien lösliche Doppelsalze bilden, durch Behandlung mit Sulfiden-Sulfhydrat-

Polysulfureten in Lösung zu bringen und in diesem Zustande der Elektrolyse zu unterwerfen. Das zu untersuchende schwefelarsen- oder schwefelantimonhaltige Mineral aus der Mühle A wird in das mit Rührvorrichtung versehene Extractionsgefäss B gegeben. Dieses enthält die Lösung eines Alkalisulfids, welches im Stande ist, das folgende Gleichgewicht zwischen Schwefelverbindungen des Antimons und Sulfid zu halten, in Lösung zu

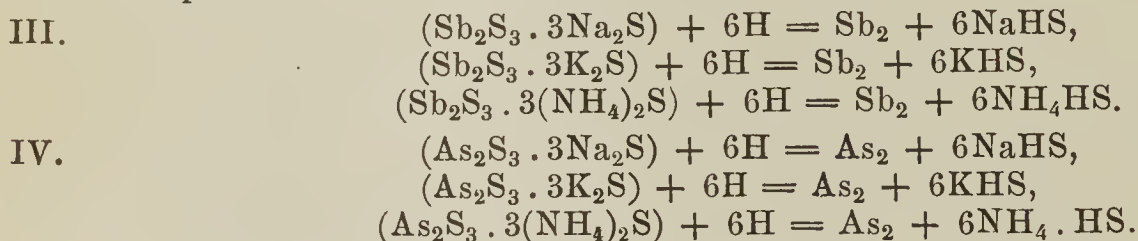
Fig. 263.



rechend:



Die gewonnene Lauge wird in der Nutsche D_1 vom extrahirten Erzurückstand getrennt, nachdem sie in einem Behälter C gesammelt wurde, in die Kathodenabtheilung des elektrolytischen Fällgefässes D , welches durch Diaphragmen in mehrere negative Abtheilungen a und mehrere positive Abtheilungen b getheilt wurde. Diese Diaphragmen sollen den Gang des Stromes möglichst wenig Widerstand entgegensetzen, dagegen die Diffusion des Elektrolyten in den Elektrodenabtheilungen vorhandenen Elektrolyte nach Möglichkeit verhindern. Dies wird am besten durch rasche Circulation und Anwendung colloidalen Scheidewände, in Gelatine gekochte Asbestpappe, erzielt, welche Diaphragmen jedoch nicht Gegenstand des Patentes sind. Die positiven Abtheilungen dieses Fällgefässes sind gasdicht geschlossen und enthalten unlösliche Anoden (Kohle, Platin), während die negativen Abtheilungen offene Metallplatten (Kupfer, Antimon) als Kathoden versehen sind. Der an der Kathode abgehende Fällprocess lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:



Es wird daher das extrahirte Antimon vollständig gefällt und zugleich eine Lauge gewonnen, welche im Stande ist, neues Antimon und Arsen aus den Erzen aufzunehmen. Die Lauge kehrt durch 1, 2, 3, 4, 5 wieder in das Rührwerk B zurück, wo sie mit frischem Erzen mengt wird. Der in den Anodenabtheilungen kreisende Elektrolyt richtet sich nach der Extraction des Antimons oder Arsens fallenden Erzurückständen. Enthaltene Metalle Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismuth, Zink, Kobalt, Nickel, so kann man als Anoden ein Alkalichlorid (NaCl , KCl , NH_4Cl) verwenden, welches bei der Elektrolyse sei es gasförmig sei es in der Lauge gelöstes Chlor entwickelt, welches in einem zweiten Rührwerk A auf der Nutsche D_1 zurückbleibenden Erzurückstände zusammengebracht wird, wobei die erwähnten Metalle in Lösung gebracht und auf der Nutsche F von der Gangart getrennt werden. Die Cu , Au , Ag , Bi , Zn , Co , Ni , Hg enthaltende Lösung wird mit dem nach Gleichung 1 den Extractionsgefässen entweichenden Schwefelwasserstoff zur Gewinnung des betreffenden grösseren Menge vorhandenen Metalles behandelt. — Ist auf keine derartigen Metallrückstände Rücksicht zu nehmen, so kann das entwickelte Chlor anderweitige Verwendung finden. — Bis jetzt haben die elektrischen Verfahren wenig praktische Bedeutung.

Eigenschaften. Das Antimon ist fast silberweiss mit einem Stich ins Gelbliche, hat starken Metallglanz und ein blätterig krystallinisches Gefüge. Es krystallisirt in Rhomboedern, hat ein spec. Gewicht von 6,712 und schmilzt bei etwa 430°. Beim Erstarren dehnt sich die geschmolzene Metall nicht aus. Es ist sehr spröde und lässt sich sehr leicht in Pulver zerreiben. An Härte übertrifft es das Kupfer.

Legirungen. Das Antimon macht im Allgemeinen die Metalle glänzender, härter und spröder. Hartblei ist antimonhaltiges Blei, welches bis zu 12 Proc. Antimon enthalten kann. Nach Calvert und Johnson die Härte des Blei = 1, so ist die einer Legirung von 34,86 Blei und 65,14 Antimon = 11,7 und von 86,50 Blei und 13,50 Antimon = 17. Legirung mit 17 bis 20 Proc. Antimon bildet das zu Buchdruckerlettern angewandte Schriftmetall. Unter den Legirungen des Antimon mit Zinn ist das Britanniametall die werthvollste. Aehnlich Zinn-Antimonlegirungen sind das Pewtermetall (88,5 Zinn und 11,5 Antimon), das hier und da zu Löffeln und Gabeln benutzt wird, und das Asberrymetall (77,8 Zinn, 19,4 Antimon und 2,8 Zink), welches in England als Lagermetall für Lokomotiven und Waggonen und für die Spindeln bei Drehbänken Anwendung findet. Eine Legirung von 5 Antimon, 5 Nickel, 2 Wismuth und 87,5 Zinn ist vor einiger Zeit als Ersatz des Messing empfohlen worden.

Die Production an Antimon beträgt etwa in

Deutschland	1600 t
Grossbritannien	2000
Frankreich	600
Oesterreich-Ungarn	1100
Italien	500
Ver. Staaten	680

Arsen.

kommen. Das Arsen¹⁾ findet sich in der Natur entweder gediegen oder mit Schwefel, und Schwefelmetallen verbunden. Die Oxydationsstufen des Arsens kommen in der Natur in solcher Menge vor, dass eine technische Benutzung derselben möglich wäre. Vorkommen von Arsen finden sich in allen Pyriten und gelangen in die daraus dargestellte Arsenigsäure.

Herstellung. Man stellt Arsen durch die Sublimation des in der Natur vorkommenden gediegenen Arsens (Scherbenkobalt) oder durch Erhitzen von Arsenkies (Misspickel, FeSAs), und Arsenikalkies, Fe_4As_6 ($\text{FeSAs} = \text{FeS} + \text{S}$ und $\text{Fe}_4\text{As}_6 = \text{Fe}_4\text{As}_2 + 2\text{As}_2$), dar oder auch durch Reduction des weissen Arsens (der Arsenigsäure): $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 3\text{CO} + \text{As}_2$.

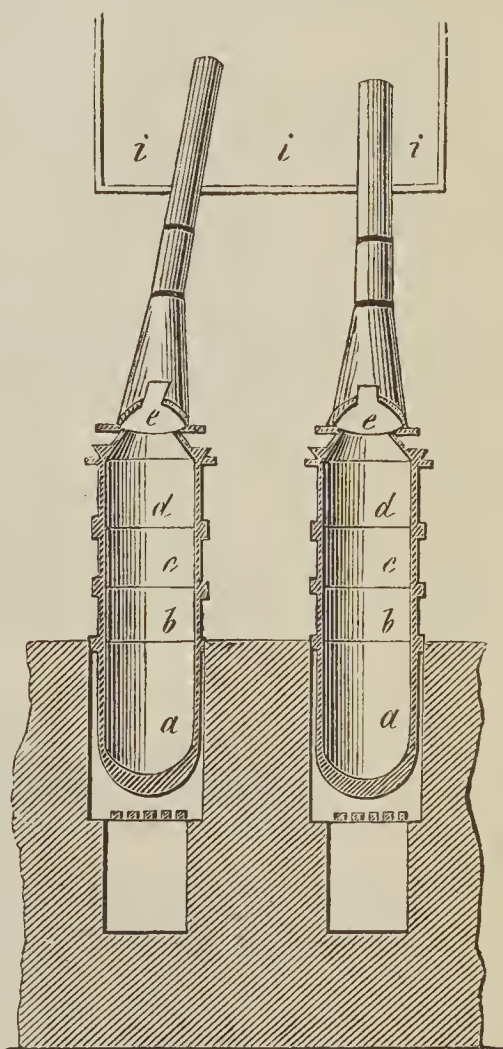
Das Arsen erscheint im Handel in schwarzgrauen, metallglänzenden, krystallinischen Krusten von beträchtlichem Gewicht, die bei 180° dampfförmig werden und in einem geschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur schmelzen. Es führt den Namen Fliegenstein, Scherbenkobalt oder Arsenkobalt, welcher zuweilen 8 bis 10 Proc. Schwefelarsen enthält. Das reine Arsen wird bei der Fabrikation von Schrot und wohl auch zur Erzeugung eines Lichtes (durch Erhitzen von Arsen in einem Strom von Sauerstoff), welches unter dem Namen „Indisches Licht“ in trigonometrischen und kriegstelegraphischen Signalen benutzt wurde.

Die Arsenigsäure (Arsenigsäureanhydrid, Arsentritoxyd, weisses Arsen) As_2O_3 (auch Giftmehl, Hüttenrauch), wird bei der Verarbeitung arsenhaltiger Kobalt-, Silber- und Zinnerze von den Blaufarbenwerken, Kupfer- und Silberhütten u. dgl. als Nebenproduct gewonnen, indem man die arsenhaltigen Erze in Flammöfen verbrennt und die sich entwickelnden Dämpfe durch Abzugskammern leitet, um die Arsenigsäure zu gewinnen. In Schlesien wird Arsenkies eigens zur Gewinnung von Arsenigsäure geröstet. Das Sublimiren geschieht in eisernen Kesseln *a* (Fig. 264), auf welche drei Ringe *bcd* und auf diese eine Haube *e* stellt, durch welche mittels der Röhren mit der Kammer *i* in Verbindung steht. Neber dieser Kammer befinden sich noch zwei andere Kammern. Nachdem alle Fugen dicht gemacht worden sind, beginnt die Sublimation. Die Temperatur wird dabei so gesteigert, dass die in der Kammer *i* sich ansammelnde Arsenigsäure weich zu werden beginnt; nach dem Erkalten erscheint sie als durchsichtiges Glas (Arsenglas) mit muscheliger Oberfläche und Glasglanz und Durchsichtigkeit, welche mit der Zeit weiss, porzellanartig, opal- und wachsartig wird. Sie ist wie alle anderen Arsenpräparate im höchsten Grade giftig. Zuweilen finden sich in der Arsenigsäure kleine Mengen von Schwefelantimon oder Antimonoxyd.

Man benutzt die Arsenigsäure in Glycerin gelöst als Beize, Glycerin in der Kattundruckerei als Beize, zur Herstellung des Glases (namentlich des Krystallglases) während der Schmelzung.

Nach Berthelot geht aus den Schriften griechischer Alchemisten, z. B. des Olympeus, welcher im 5. Jahrh. lebte, hervor, dass denselben die Gewinnung der Arsenigsäure aus der Natur vorkommenden Schwefelarsenverbindungen bekannt war. Die Säure bezeichnete er mit den Namen Alaun und Bleiweiss. Das metallische Arsen war ebenfalls

Fig. 264.



Nach Berthelot geht aus den Schriften griechischer Alchemisten, z. B. des Olympeus, welcher im 5. Jahrh. lebte, hervor, dass denselben die Gewinnung der Arsenigsäure aus der Natur vorkommenden Schwefelarsenverbindungen bekannt war. Die Säure bezeichnete er mit den Namen Alaun und Bleiweiss. Das metallische Arsen war ebenfalls

des Schmelzens, zur Darstellung von Arsenpräparaten (arsenigsaure Alkalien, Schweinfurtergrün und viele andere Kupferfarben), als antiseptisches Mittel beim Ausstopfen von Thierbälgen, zur chemischen Lösung zur Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin, in Salzsäure gelöst zum Glänzen von Messing und zuweilen zum Härten von Eisen u. s. w. — 1 Th. krystallisirter Arsenigsäure löst sich in 355 Th. Wasser von 15°, während 1 Th. amorpher Säure nur 108 Th. Wasser zur Lösung braucht.

Arsensäure, H_3AsO_4 , erhalten durch Kochen von 4 Th. Arsenigsäure mit 3 Th. Natronlauge, Abdampfen der Lösung bis zur Trockne, wird zuweilen auch durch Erhitzen der Weinsäure in der Zeugdruckerei und ausserdem zur Bereitung gewisser Theerfarben, namentlich des Rosanilins oder Fuchsin, angewendet. — Das saure Natriumarseniat (saures Natron, Natriumdihydroarseniat NaH_2AsO_4), welches einige Färbereien und Zeugdruckereien zur Befestigungsmittel der Beizen verwenden, wird durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen von 36 Th. Arsenigsäure mit 30 Th. Natriumnitrat oder durch Erhitzen eines Gemenges von Natriumarseniat und Natriumnitrat (oder auch als Nebenproduct bei der Darstellung von Indigo aus Nitrobenzol) erhalten. Durch Sättigung der Lösung dieses Salzes erhält man das saure, gesättigte arsensaure Natron (Dinatriumhydroarseniat, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), welches ebenfalls zum Druck und in der Färberei verwendet wurde¹⁾.

Realgar, rothes Arsen, Rubinschwefel, Arsenrubin, Rauschrot, kommt häufig auf Erzgängen krystallinisch oder in deutlichen Krystallen vor und wird durch Erhitzen dargestellt, indem man Schwefel mit überschüssigem Arsen oder Arsenigsäure zusammenbringt, oder im Grossen Arsenkies mit Schwefelkies der Destillation unterwirft oder das Schwefelarsen aus den Schwefelsäurefabriken der Hütten unter Gasdruck zusammenschmilzt und durch Erhitzen in haltene Rohglas durch Sublimation läutert. — Realgar (oder Rothglas der Arsenhütten) scheint als rubinrothe Masse von muscheligem Bruche, die mit Kaliumnitrat gemischt, leicht angezündet unter Verbreitung eines weissen glänzenden Lichtes verbrennt. Auf dieser Eigenschaft beruht seine Anwendung zu Weissfeuer; der Satz dazu besteht aus 24 Th. Kaliumnitrat, 7 Th. Schwefel und 2 Th. Realgar.

Operment, Auripigment, As_2S_3 , Rauschgelb wird künstlich (als ein Arsensulfid aus As_2S_3 mit Arsenigsäure) durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Arsenigsäure oder Realgar, oder durch Destillation einer entsprechenden Mischung von Arsenkies und Schwefel dargestellt. — Es erscheint in derben, hellorange gelben, durchsichtigen Massen (aus den Arsenhütten), welche stets viel Arsenigsäure enthalten, so dass das auf trockener Erde dargestellte gelbe Schwefelarsen vielleicht als ein Arsinoxysulfuret betrachtet werden kann. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällen einer salzsauren Lösung von Arsenigsaurem Natrium mit Schwefelwasserstoffgas (so als Nebenproduct beim Reinigen der mit Hilfe von Pyroschwefelsäure mittelst Schwefelwasserstoff) oder durch Zersetzen von Natriumarseniat mit verdünnter Säure, oder endlich von besonders schöner Farbe durch Kochen der Lösung von Arsenigsäure in Salzsäure mit Natriumthiosulfat. Das auf nassem Wege dargestellte Arsensulfid findet unter dem Namen Königsgelb als gelbe Farbe in der Färberei Anwendung. Man benutzt es in der Färberei als Reductionsmittel des Indigs und zur Darstellung des Rhusma; letzteres besteht aus 9 Th. Kalk und 1 Th. Operment mit etwas Wasser zu einem Teig gemacht. Es wird von den Orientalen als Enthaarungsmittel angewendet, lässt sich zweckmässig durch das Calciumsulphydrat, erhalten durch Leiten von Schwefelwasserstoff durch Kalkbrei, bis letzterer eine graublaue Farbe angenommen hat, ersetzen.

Quecksilber.

Vorkommen. Das Quecksilber²⁾ findet sich gediegen, hauptsächlich aber als Quecksilbersulfid (HgS), auf Lagern und Gängen im krystallinischen Schiefergebirge, im Uebergangs-

1) Vgl. das Gesetz über giftige Farben: J. 1887, 603.

2) Geschichte. Aristoteles, Dioskorides, Theophrast, Vetruius geben Nachricht von Quecksilber, und als Gewinnungsorte werden Armenien, Karamanien, Aethiopien, besonders aber Spanien angegeben. Die Avala'er alten Bauern halten es für sehr alt zu sein. In den nicht schwer zugänglichen Hohlräumen fand man bisher nur Gefässe, welche Kenner als vorrömisch, wahrscheinlich der Steinzeit angehörig bezeichnen. Neumann gab an, dass unsere Kenntnisse über die Phönizier auf keine Spur von Quecksilber hinweisen. Im Buche Sapientia, XIII. Kap. 14. Vers, ist die Anwendung von Zinnobiden in Ägypten beim Bemalen von Götzenbildern erwähnt; das wäre also 300 bis 400 Jahre v. Chr. — D. Chimchi erklärt das hebräische Schaschar (Jeremias 22, 14, und Hesekiel 13, 17) als Sendschafer (Zinnober), womit die Wände, die Götterbilder, die Züge der Assyrier in den Gemälden gemalt sind; das wäre 600 Jahre v. Chr. Bei den Assyriern wahrscheinlich noch früher.

und kommt zuweilen auch auf secundären Lagerstätten, in losen abgerundeten Körnern vor.

Die ausgezeichnetsten Fundorte des Zinnober sind Almaden und Almadenjas in Spanien, wo er schon im Alterthume gewonnen wurde, und Idria in Krain (Kohlenformation). Letztlich der Zinnober in der bayerischen Rheinpfalz (J. 1896, 233), Moschellandsberg, bei Kusel (Zechstein), bei Olpe in Westfalen, in einigen Gegenden Kärntens, zu Steiermark, Horzowitz in Böhmen, an mehreren Orten Ungarns und Siebenbürgens, in Venetien, am Ural, in China und Japan, in dem Distrikt Sarawak auf Borneo, in J. 1896, 234), zu Huancavelica in Peru und in bedeutender Menge in Californien (Uebersicht). Hierbei verdient auch das Quecksilberlebererz Erwähnung, ein unreiner, thonigen und bituminösen Theilen gemengter Zinnober oder auch ein zinner- und kohlenreicher Kohlenschiefer.

Erzeugung¹⁾. Zinnober wird beim Rösten der Erze zersetzt: $\text{HgS} + 2\text{O} = \text{Hg}$. Oder die Erze werden mit Kalk und Eisen erhitzt.

Idria²⁾ sind seit 1888 Fortschauflungsöfen nach Cermak und Spirek im Betrieb (Fig. 265 u. 266). Dieselben sind für solche Erze unentbehrlich, welche in Schmelzöfen nicht zu schmelzen werden können. Anders viel Staub und Schutte oder Schlacke im Schachtofen des Brenngutes.

Aufarbeitung der Erze dienen Schmelzöfen (Fig. 268 S. 320), wo die Erze mit sehr viel Asche, die armen Erze im Schmelzofen

und 3 und in Schmelzöfen verarbeitet. Analog dem Schmelzofen steht auch die Fortschaufung des Schmelzofens auf, die Erze, quecksilber- und arsenhaltige Blechasse; die Erze auf in Cement-Ofen, mit guss-Platten abgefeilern und diese

weiterhin auf sorgfältig cementirtem Boden, um in den darin eingebetteten Sammelgefäßen (Capellen) ein „Durchgehen“ von Quecksilber sofort zu können.

Im Jahre 1872 bis 1875 erbaute Exeli seine drei einzeln stehenden Schachtöfen, von welchen einer mit einem Thonröhrencondensator versehen wurde (Fig. 269 S. 321), 1878 Langer seine vier in ein Massiv vereinigten Schachtöfen, von welchen Schachtöfen noch heute im Betriebe stehen.

¹⁾ vgl. J. 1880, 203; 1885, 165; 1887, 455.

²⁾ vgl. J. 1490 im Betriebe; J. 1881, 100; 1894, 317.

Fig. 265.

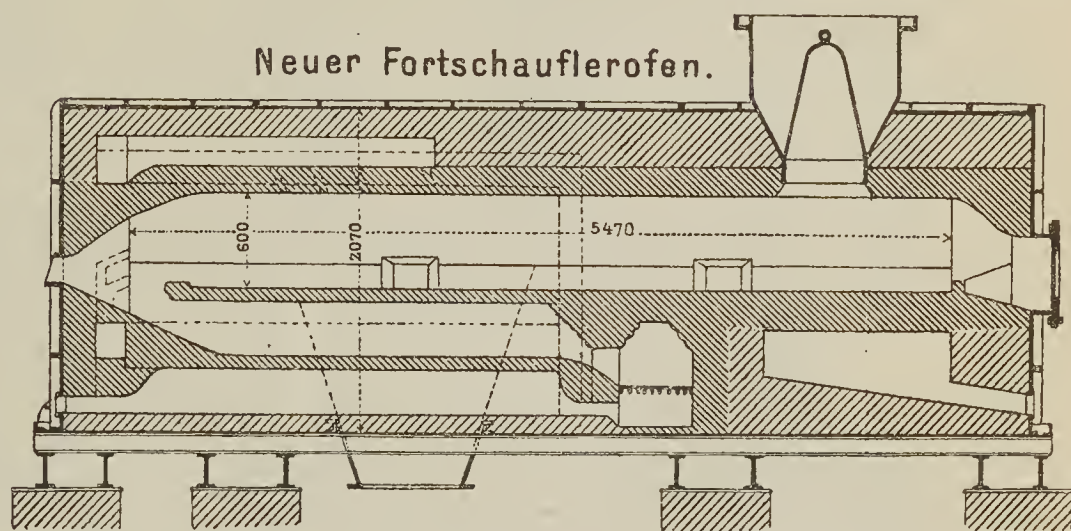
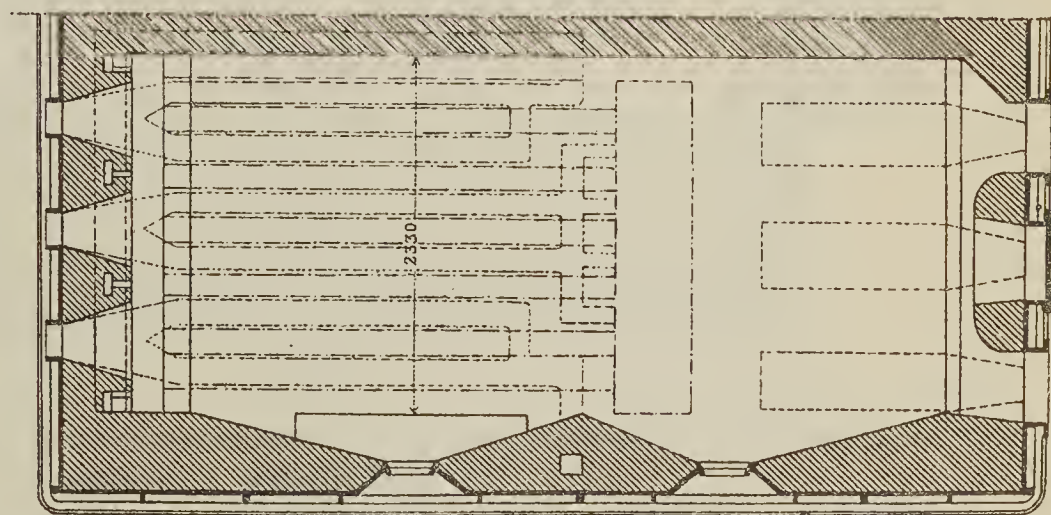


Fig. 266.



Die Kammer- und Kanalstupp-, sowie die eigenen Schachtofenstuppprückstände v den Schachttöfen 8, 9, 10 mit armer Erzgröb zusammen verarbeitet. Die Stupp wird mehl gemischt, gestampft und in Stückform mit Holzkohle unter Zusatz von 40 k Würfelkoks pro Schicht und Ofen durchgesetzt. Ebenso wird das feinste gesiebte Er die Schüttröstöfen ungeeignet, mit Thonmehl gemischt zu Ziegeln geschlagen und in neuen Schachttöfen wie die Kammerstupp verarbeitet.

Fig. 267.

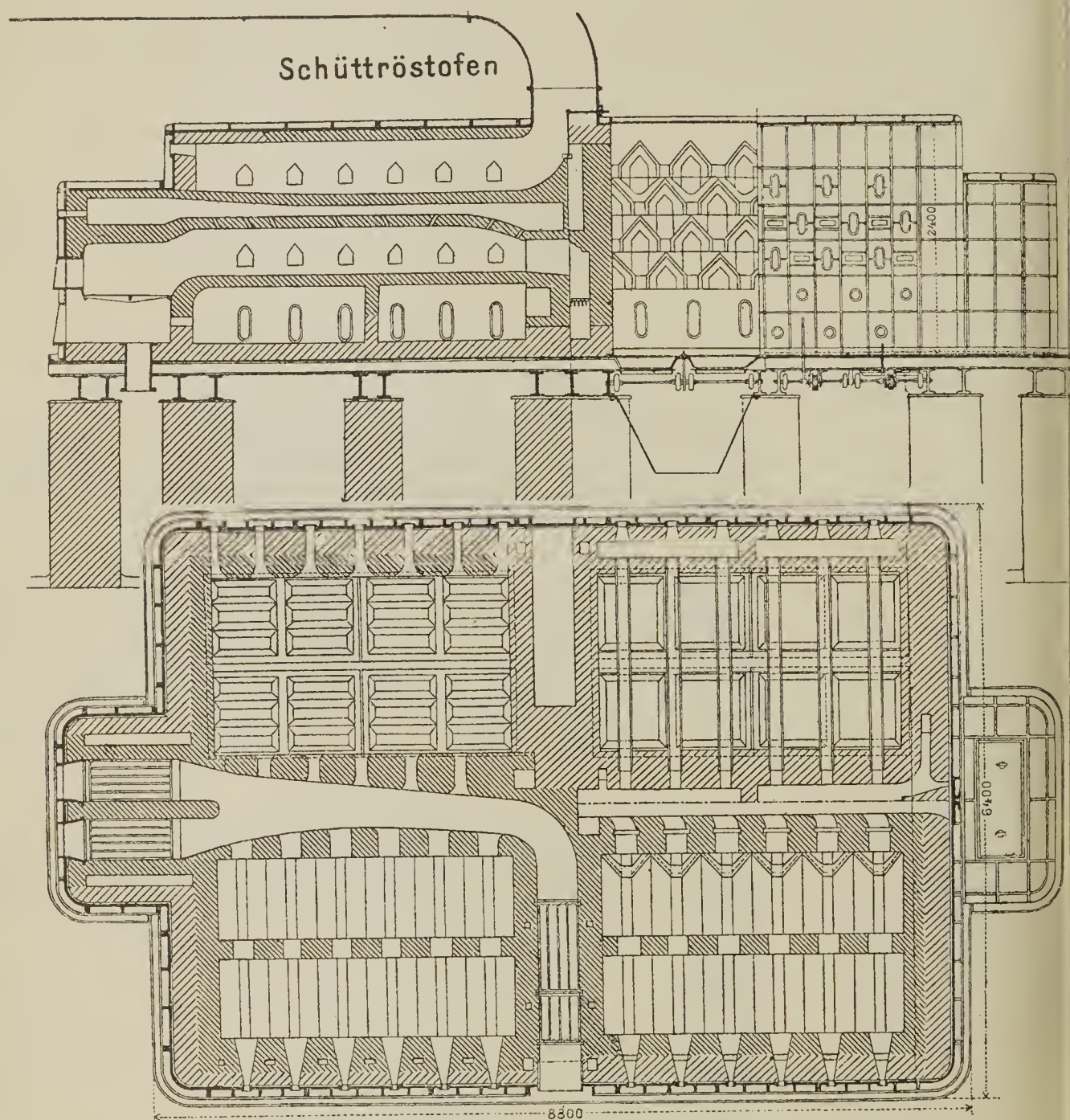


Fig. 268.

Betriebsergebnisse 1892	Aufbringen für je 1 Tag und Ofen	Brennmaterial- verbrauch für 100 hk Aufbringen	Stuppfall in	Que erz
	hk	cbm	Proc.	
Schachtofen, arme Erzgröb und Stupp	121,5	1,65 Holzkohle	0,5	10
Schüttofen Nr. 1 armer und reicher Erzgries und Stupp	224	3,61 Brennholz	3,3	20
Schüttofen Nr. 2 bis 3 armer Erzgries und Stupp	267,5	3,02	1,3	1
Fortschaufler 1 bis 6 armer Erzgries und Stupp	66	4,20	1,9	
Fortschaufler 7 bis 8 Leopoldischutt und Stupp	68,5	4,43	2	51

metallischem Quecksilber wurde nach dem Durchschnitte der Jahre 1890, 1891 und kommen:

Aus den Condensatoren	74,64 Proc.
In der gepressten Stupp, d. h. in den vom Quecksilber möglichst befreiten Pressrückständen blieben	14,89 „
Die in den weiter entfernten Kanälen und Kammern aufgefangene flüchtige Kammerstupp enthielt	2,22 „
Abgang an Quecksilber	8,25 „

Fig. 269.

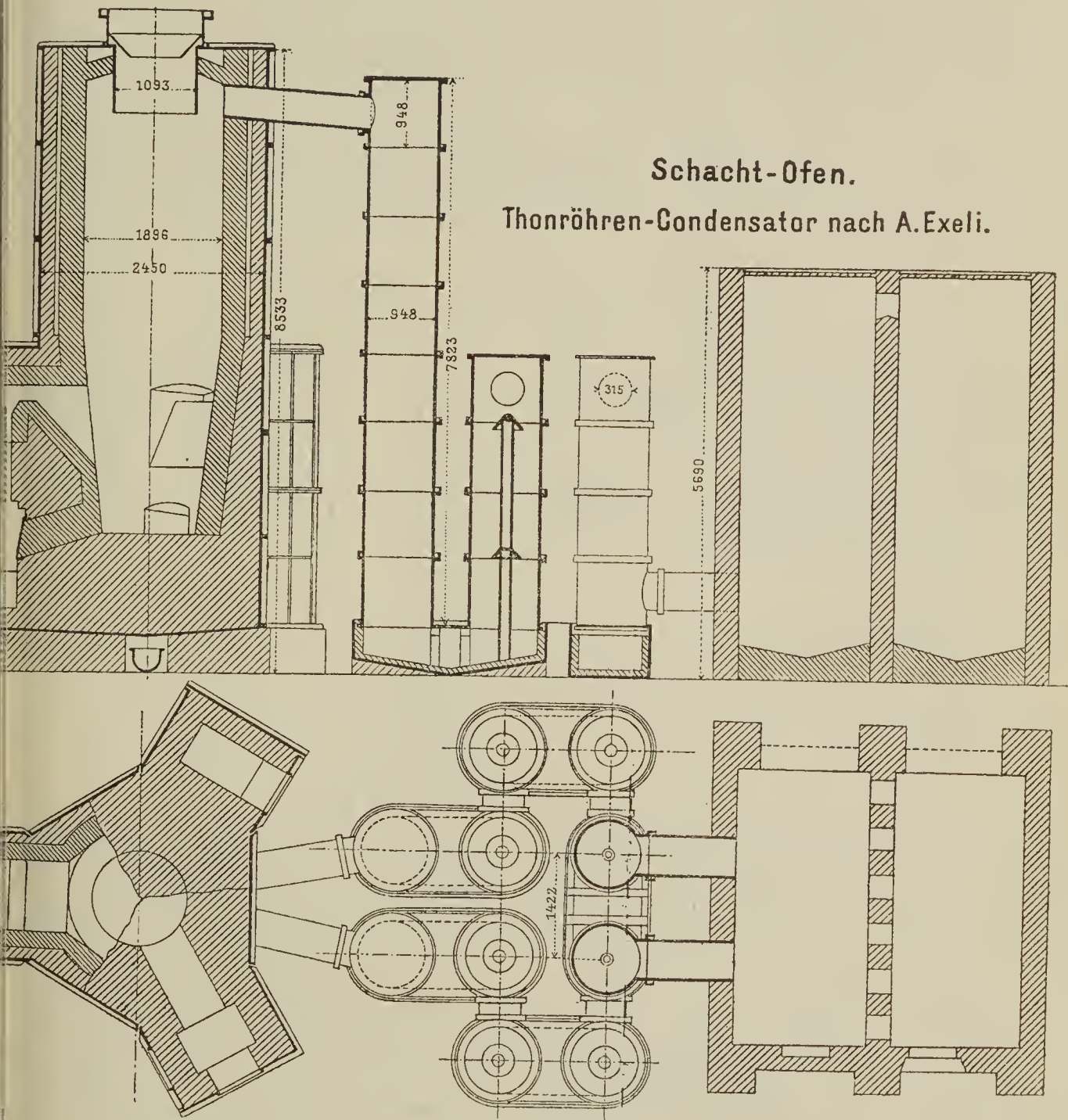


Fig. 270.

Erze in Idria hatten nach Janda (J. 1894 u. 1896) im Betriebsjahre 1892 folgende Zusammensetzung:

	Reicher Erzgries	Armer Erzgries	Arme Erzgröb
HgS	6,74	0,95	0,38
FeS ₂	9,49	11,64	4,45
FeCO ₃	2,52	6,66	4,76
CaCO ₃	26,18	27,13	34,86
MgCO ₃	16,69	10,24	24,92
CaSO ₄	1,05	2,93	0,79
MgSO ₄	0,44	0,74	0,32

r, Handbuch. 15. Aufl.

21

	Reicher Erzgries	Armer Erzgries	Arme Erzgröb
$\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$	0,75	0,41	0,32
Al_2O_3 (amorph)	2,60	4,80	3,53
SiO_2	30,04	31,77	23,82
Bitumen	0,97	0,70	0,68
Organische Substanz, Wasser	2,53	2,03	1,17

Im Allgemeinen ist das Bitumen ein dem Thierreiche entstammendes, nicht flüchtig, kohlenstoffreiches (bei 45 Proc. Kohlenstoff) und wenig Stickstoff enthaltendes, hartes Gebilde, welches schwach bituminös riecht und sich im Aether zum beträchtlichen Theile in Lösung hinterlassung des unauflöslichen Asphaltens, im Terpentinöl jedoch leicht und vollständig in eine braunen Flüssigkeit auflöst. Bei der trockenen Destillation gibt das Bitumen beiläufig 10% und dampfförmige Producte ab, unter denen die Hydrocarbure (nach der Formel C_3H_5) das brennbare Gas und die höheren Glieder der Kohlenwasserstoffreihe viel an überwiegen. Der Rauch liefern, dann sehr wenig Wasser, eine Spur von Ammoniak und eine nachher sehr riechende ölige Flüssigkeit; diese $\frac{2}{3}$, welche als flüchtige Producte entweichen, sind das eigentliche Bitumen im eigentlichen Sinne des Wortes. Bei etwa 400° hinterbleibt das restliche Drittel als kohlenstoffreicher Rückstand, der, wenn die Temperatur lange hinlänglich hoch erhalten wird, vollkommen verbrennt.

Die Stupp aus der Condensationskammer beim Schachtofen Nr. IX von der Hauptkehrung des Jahres 1892 hatte folgende Zusammensetzung:

Metallisches Quecksilber	65,04	Proc. mit 65,04 Proc. Hg	} 71,38
Schwefelquecksilber	6,97	" " 6,00 " "	
Basisch-schwefelsaures Quecksilber	0,20	" " 0,16 " "	
Schwefligsaures Quecksilber	0,12	" " 0,08 " "	
Quecksilberchlorid	0,08	" " 0,06 " "	
Quecksilberchlorür	0,05	" " 0,04 " "	
Eisenoxyd und Thonerde	1,11	"	
Einfach Schwefeleisen	0,94	"	
Kalk	9,57	"	
Magnesia	0,40	"	
Schwefeltrioxyd	9,10	"	
Ammoniak	0,21	"	
Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoff	2,19	"	
Russ	1,98	"	
Kieselerde	1,20	"	
<hr/>			
	99,16	Proc.	

Die Differenz zu 100 bilden die Alkalien aus der Flugasche, dann organische Rückstände u. s. w. Unter die Kohlenwasserstoffe gehören: Idryl oder Fluoranthren oder Anthracen ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}$), Phenanthren ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), Pyren ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$) und Chrysen oder Triphenylen ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}$). Die Kohlenwasserstoffe geben beim Brennen der Stupp ein grünliches Destillat, welches an der Luft eintrocknet und beim Verbrennen starken Rauch mit eigenthümlichem Geruche liefert. Die Stupp hatte schwarzgraue Farbe und färbte concentrirte Schwefelsäure dunkelbraun, welche beim Erhitzen Schwefligsäure entwickelte. Das vorhandene metallische Quecksilber bildet nur etwa 1% zusammenhängende Tröpfchen, der übrige Theil des Metalls stellt ein feines dunkelgraues Pulver dar; aus 1 k der getrockneten Stupp wurden 95,66 g Quecksilbermetall ausgerieben. Die Rauchgase müssen in Idria ziemlich lange Strecken durchstreichen und demzufolge müssen sie beim Verlassen der Centralesse keinen Quecksilberdampf enthalten. Das Quecksilber wird mit den leichten Flugrussflitterchen, deren Dichte bei 0,8 liegt, zum grössten Theile in der Luft als Schwefelquecksilber (gegen 70 bis 90 Proc.) entführt und je grösser die Russbildung, je grösser das Rauchvolumen ist, eine desto grössere Fortschleppung an Quecksilber findet statt. Dieser Umstand wird sich durch allzu lebhaftes Feuer, durch allzu mächtigen Ofenzug und durch den grossen Nässehalt der durchgesetzten Materialien steigern, wodurch der Zinnoberstein in staubigen Erzen auch mechanisch mitgerissen wird.

Die Quecksilberhütte Cornachino (Italien) verwendet 2,7 m lange gusseiserne Röhren. 140 k Erze werden mit 84 k Kalk gemischt in 6 Stunden abdestillirt. Ein Ofen mit 3 m Durchmesser erfordert täglich 600 k Holz (100 k Erze somit 36 k Holz). Die aufbereiteten Erze enthalten 25 bis 30 Proc. Metall (J. 1887, 456).

In Almaden verwendet man neben dem alten Aludel-Destillirofen 2 m hohe (S. 321); das nicht briquettirte Korn- und Kleinerz wird in 2 Livermore

et. Dies sind Flammöfen mit geneigter und sehr langer Sohle, die in eine abhängiger und paralleler Rinnen zerfällt, in denen das Erz in Berührung mit der fliegenden Flamme herabrutscht; letztere wird durch wagrechte, quer über den Ofen liegende Ziegel begrenzt, welche ausserdem beim jedesmaligen Schlackenziehen aus den Rinnen das selbstthätige Erzumwenden und die Flächenerneuerung für sich bewirken. Einer dieser für Kornerz bestimmten Oefen hat eine ebene Sohle, die andere für Kleinerz ist stufenförmig; jener hat 10, dieser 12 Rinnen. Beide haben 7 m Länge und 47° Fall. Die Luft für die Kohlenverbrennung auf dem Ofen kommt erst, indem sie unter den unteren Sohlentheil hin streicht, und so wird die verlorene Schlackenwärme theilweise (J. 1888, 363; 1889, 327).

Neu-Almaden ist von den Oefen mit ununterbrochenem Gange nur noch der Kessel'sche (Fig. 271 bis 273) im Betriebe. Der Ofenschacht *O* mit dem Drucke stehenden convexen, durchlöcherten Scheidewänden an den schmalen Seiten bildet einen Raum *F*. Condensationskammern mit auf- und niedergehendem Zuge

Fig. 271.

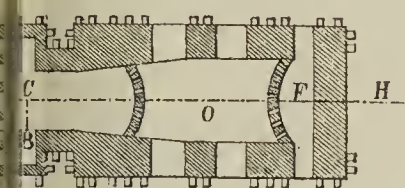


Fig. 272.

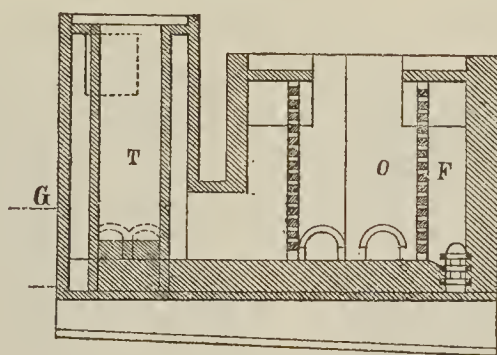
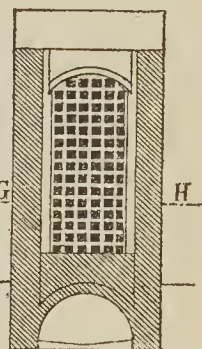


Fig. 273.



trockenkammern *T* für Erze. Ein Ofen fasst 80 bis 100 t Erze, welche in den Schacht so eingelassen werden, dass man auf dem Boden eine Kanäle, entsprechend mit Oeffnungen in den Scheidewänden, aus groben Erzsteinen erstellt, darauf etwa 0,6 m grobes Erz bringt, dann wieder Kanäle bildet, dem man dieselben nach oben hin kleiner macht und hier feineres Erz hinbringt, oberst aber Stücke von altem Eisen, darauf eine dünne Lage Strohdünger, die erste Schicht eine Lage von Lehm. Man feuert 5 Tage und 4 Nächte, lässt 3 Nächte abkühlen und zieht dann bei weggerissener Decke die aus dem Ofen Erze durch seitliche Raum-

Fig. 275.

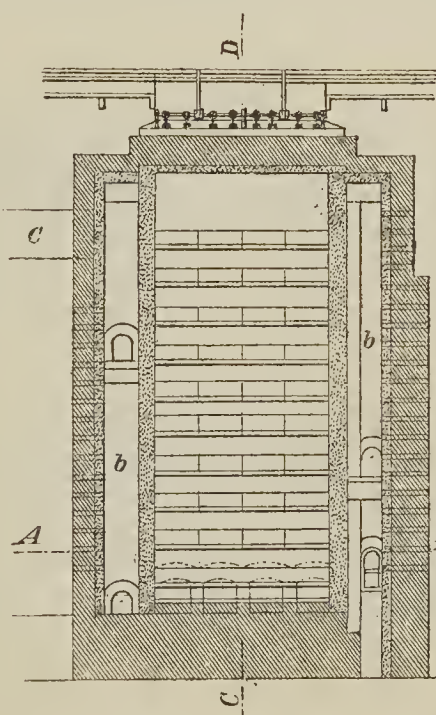


Fig. 276.

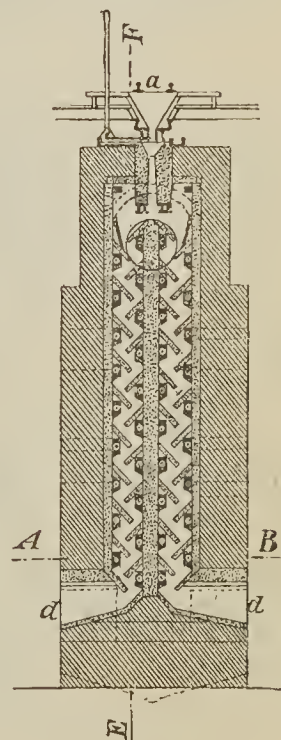
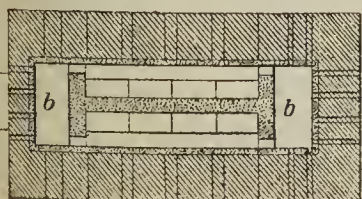


Fig. 274.



drittel sich befindet, in Folge dessen die Feuergase zunächst das untere Drittel streichen, dann in die zweite Gaskammer treten, durch den Scheider gehen wieder in den Ofenschacht zurückgehen, dessen zweites Drittel durchziehen, den oberen Theil der Gaskammer über der Feuerung eintreten. Von da streichen wieder durch das letzte Drittel des Ofens zu der oberen Hälfte der zweiten Gaskammer und treten schliesslich durch das Rohr *C* in die Condensatoren. Der Fülltrichter ist in drei Abtheilungen getheilt, deren jede abwechselnd, mit 45,4 k beladen, in 40 Minuten geleert wird, nachdem eine Ziehung durch 2 Ziehöffnungen *d* auf jeder Seite stattgefunden hat. Nach 40 Minuten wird aus den 4 Oeffnungen abwechselnd gezogen.

Zu den Feingries-, Schliech- oder Tierraöfen gehört der dem Scott-Hüttner'sche Ofen (Fig. 277 u. 278), unter deren jedem behufs der Entleerung ein flacher gusseiserner Träger *a* befindet, welcher dreimal so gross ist, wie die

Fig. 277.

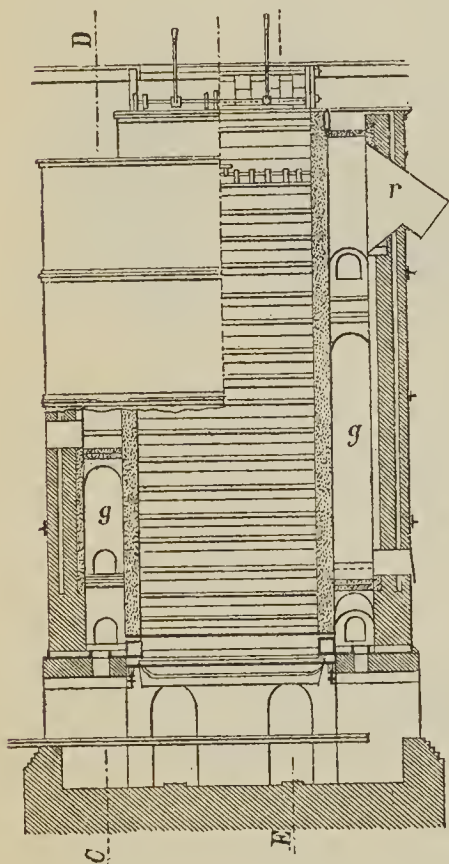
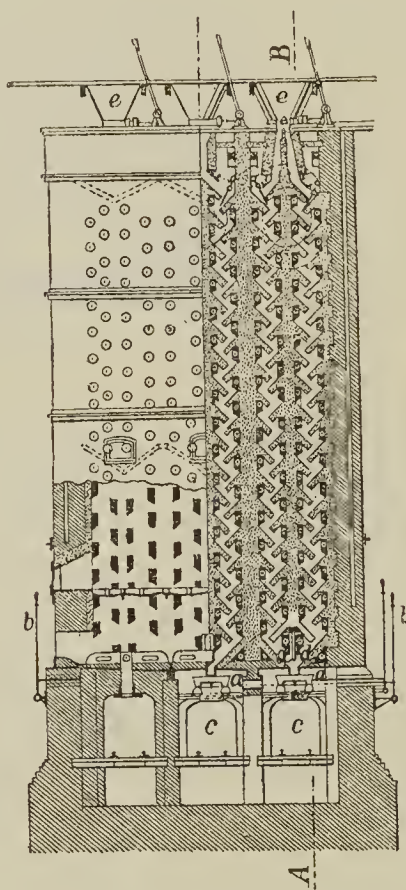


Fig. 278.



befindliche Ablassöffnung. Der Träger lässt sich mit dem Hebelarm *b* hin und her bewegen. Befindet sich der Träger in der mittleren Lage, so ruht die Erzsäule auf ihm, indem sie so lange auslaufen, bis sie an allen Kanten des Trägers die nöthigen Böschungswinkel erreicht hat, wodurch die ganze Säule im Gleichgewicht bleibt. Der Träger nun mittels des Hebelarmes *b* hin und her bewegt, so fallen die ausgebrannten Erze an den Kanten des Trägers in die untergestellten Wagens. Die Scheidemauern zwischen den Wagen ruhen auf hohlen Trägern. Die Feuerung befindet sich unter der Ziehöffnung und die brennende Luft zieht durch die

gebrannten heissen Erze. Der Ofen fasst 46,3 t und die Erze bleiben 34 Minuten darin. Der Träger wird in Zwischenräumen von 10 bis 15 Minuten in die Höhe gesetzt und es fällt aus jeder Ablassöffnung in 2 Stunden 1 t Erze heraus, wozu ebensoviel zugeführt. Die Einführung der Scott-Hüttner'schen Oefen hatte einen grossen Einfluss auf die ökonomischen Resultate in Neu-Almaden geworfen. Man hat sich darin grössere Mengen Erze mit niedrigerem Halte vorthailhaft verfahren lassen.

Die Oefen für grobkörnige Erze oder Stufen sind den von A. Scott in Idria im J. 1871 angegebenen gepanzerten Schachtofen sehr ähnlich (S. 323). Der Schacht *A* (Fig. 279 u. 280) mit 12 Schaulöchern *s* hat 1,87 m Durchmesser. Der obere 4 m sind cylindrisch, während der untere 2,3 m hohe Theil als abgeflachter Kegel verläuft. Unter den drei seitlich angebrachten Feuerungen *f* liegen die Ziehöffnungen *a*. Der runde Theil des Ofens ist mit einem 5 mm starken Blech gepanzert, welcher das 0,12 m starke Rohmauerwerk aus gewöhnlichen Ziegeln

füllung und das 0,33 m starke Kernmauerwerk aus feuerfesten Steinen ein-
Der eckige Theil des Ofens ist mit gusseisernen, gut gekitteten und ver-
n Platten gepanzert; die gusseiserne Bodenplatte fällt nach der Mitte zu.

Fig. 279.

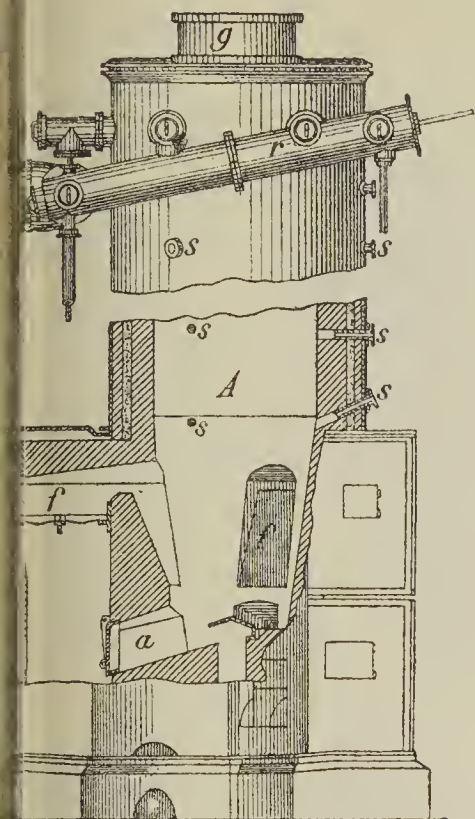
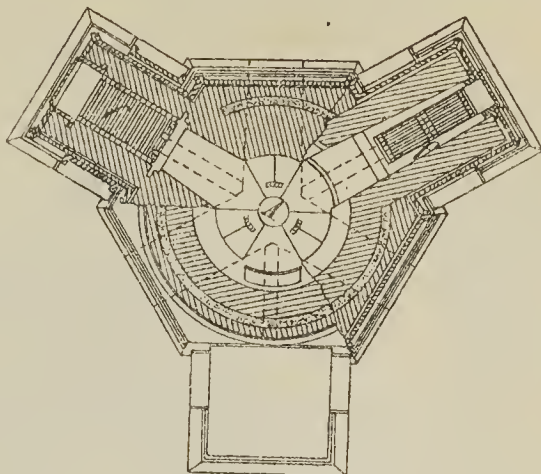


Fig. 280.



Die Gichtvorrichtung *g* ist mit Wasserverschluss versehen, 0,6 m unter der Gicht liegen die sechs gleichmässig vertheilten Abzugsöffnungen, welche mittels einer den Ofen umschliessenden Rohrleitung *r* die Gase und Dämpfe in ein grosses Guss-eisenrohr und von da zu den Condensatoren weiter leiten (J. 1890, 428; 1894, 317).

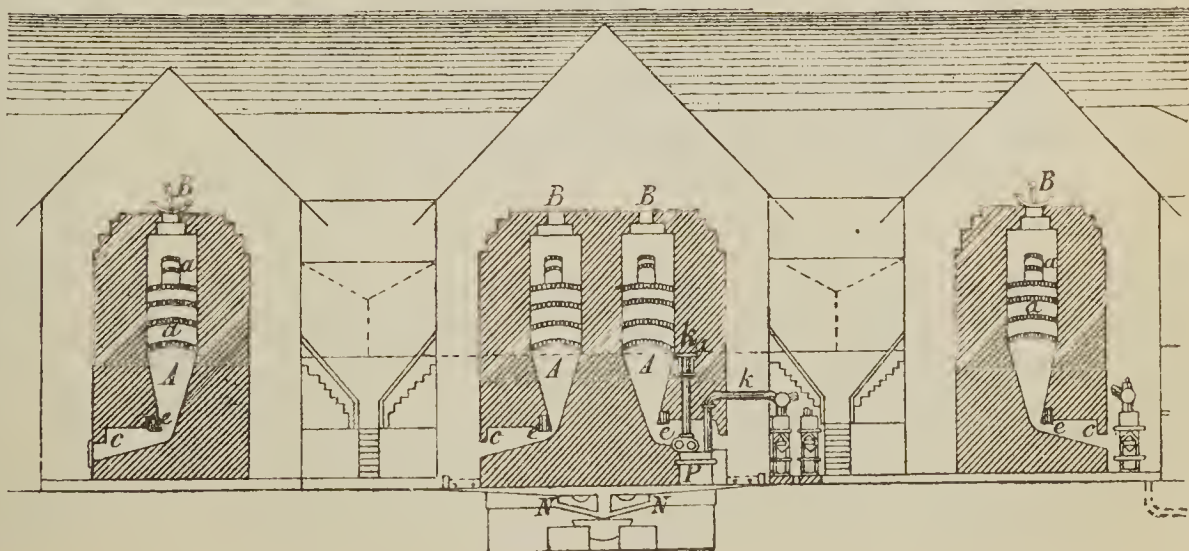
iesem Rohrsystem verdichtet sich bereits fast die Hälfte des gesammten Quecksilbers.
schacht wird nicht vollständig angefüllt, sondern ein 1,2 bis 1,5 m hoher Raum leer
in welchem sich die Dämpfe ansammeln können. Alle 2 Stunden werden in Neu-
20 k reiche Stufen nebst 1,5 Proc. Koks eingefüllt, so dass täglich 10 t verarbeitet
mit einem Aufwande von 2,7 cbm Holz und 2 Mann zur 12stündigen Bedienung.

entgegengesetzte Bewegung des Röstgutes und der Feuergase nutzt letztere gut aus, so
abziehenden Dämpfe keine hohe Temperatur haben; die Röstung und Destillation wird
der Feuerung beendet. Wegen der geringen Unterhaltungskosten und leichten Bedienung
ese Oefen eine viel grössere Verbreitung finden, wenn sie auch für Feinerze verwendbar
die californischen Gruben mit Ausnahme Neu-Almadens fast nur Feinerze liefern.

Knox-Ofen (Fig. 281 bis 283) zu Knoxville, Redington, ist auch auf den
ulfurbank, California, Manhattan u. a. eingeführt. Der mit feuerfesten Ziegeln
erte, 11,7 m hohe Schachtofen *A* ist oben und unten aus geschlossenem
rk hergestellt und in der oberen Hälfte durch je 5 gemauerte Bögen *a*, von

3 unteren
weiter her-
, von den
ach aussen
auf je eine
vollkom-
geschlossen
n *d* und *d*₁
) getrennt.
t kanäle *e*
zur Küh-
es 2,5 m
Mauerwer-
e Sohle der

Fig. 281.



Kammern d_1 ist durch eine starke Eisenplatte gegen das Eindringen von Quecksilber geschützt. Die Beschickung des Ofens besteht aus 2 bis 3 Th. Stufen (von 0,2 m) und 1 Th. Gries; bei viel und feuchtem Gries sinkt das Aufbringen auf 16 und selbst auf 12 t herab. Der an der Gicht mit einem Kugelabschluß schlossene Schacht wird ganz mit 75 t Erz gefüllt und durch die geneigte Ofenwand

Fig. 282.

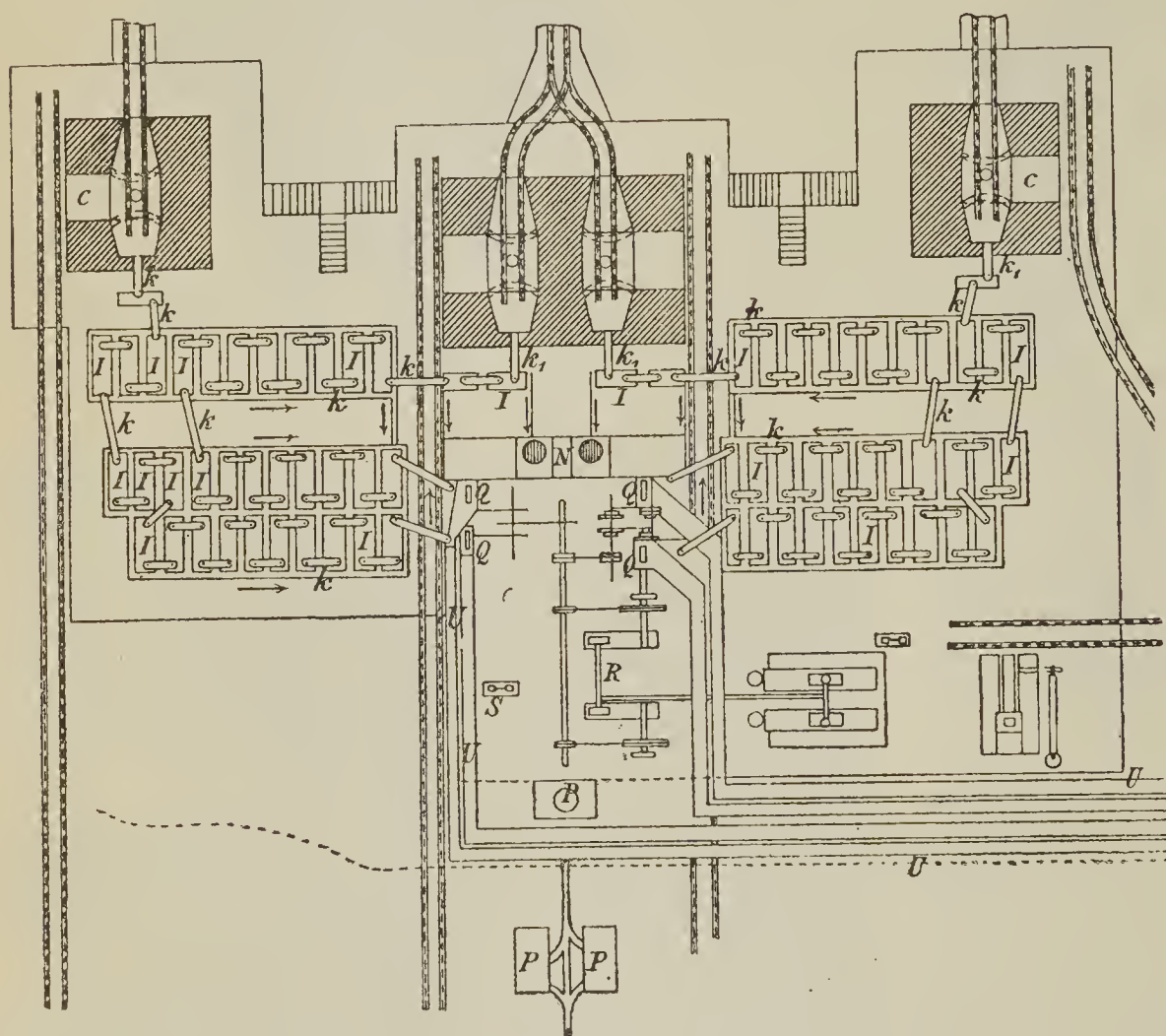
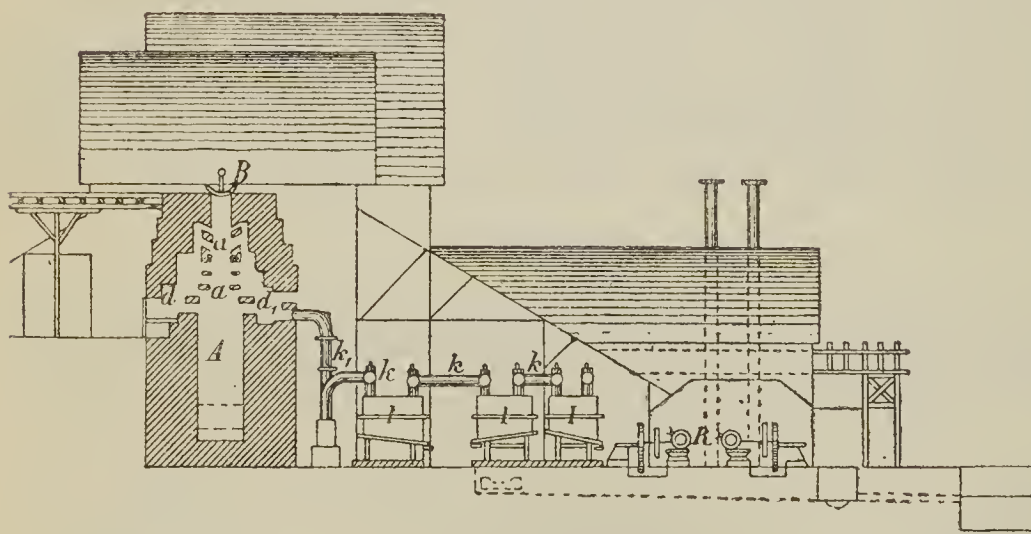


Fig. 283.



Producte sammeln sich in dem tiefer liegenden Theile der Bodenplatte. Die verbundenen hölzernen Condensatoren sind ähnlich eingerichtet. Die Condensate sammeln sich in den Kesseln N , aus denen das Quecksilber in die Gasse geschöpft, das saure Wasser aber in die Behälter P abgelassen wird, in denen sich noch etwas Quecksilber absetzt. Da die aus dem Ofen tretenden Dämpfe sehr heiß sind, so verdichtet sich das Quecksilber namentlich in den mittleren Kühlern

stündlich
Erze entfer
rend bei
gefüllt wird
die Bes
3 Tage
bleibt. In
des Heizra
liegt 6,1
der Gicht;
wird alle
Stunden.
Heizraum
wickelten
gase treten
die Oef
zwischen d
 a in das Er
mit den
lationspro
zwischen
gegengeset
gen in der
 d_1 und
durch das
in die gas

Condensatoren I .
dies rechtwinkl
lange, 0,75 m b
1,5 bis 1,8 m hob
mit geneigtem
welche durch F
mit einander ve
sind. Die Dec
sind am Rande au
und werden durc
gekühlt, welche
läuft und die Se
rieselt. Die ver

en Condensator werden die völlig gekühlten Gase mittels eines Roots'schen Q, deren 4 Stück nebst Wasserpumpe S, Säge u. dgl. von der Maschine R werden, in die hölzernen Kanäle U von 0,60 m auf 0,75 m Querschnitt gebracht. Nach 89 m Länge vereinigen sich je zwei derselben in einen grösseren Kanal auf 1,5 m Querschnitt, welcher die Gase in einen 350 m entfernten, vier-4,5 m hohen, hölzernen Thurm führt, dessen Geröllfüllung mit Wasser berieselt. Ein Ofen verarbeitet täglich 96 t Erze und erfordert 36 cbm Brennholz.

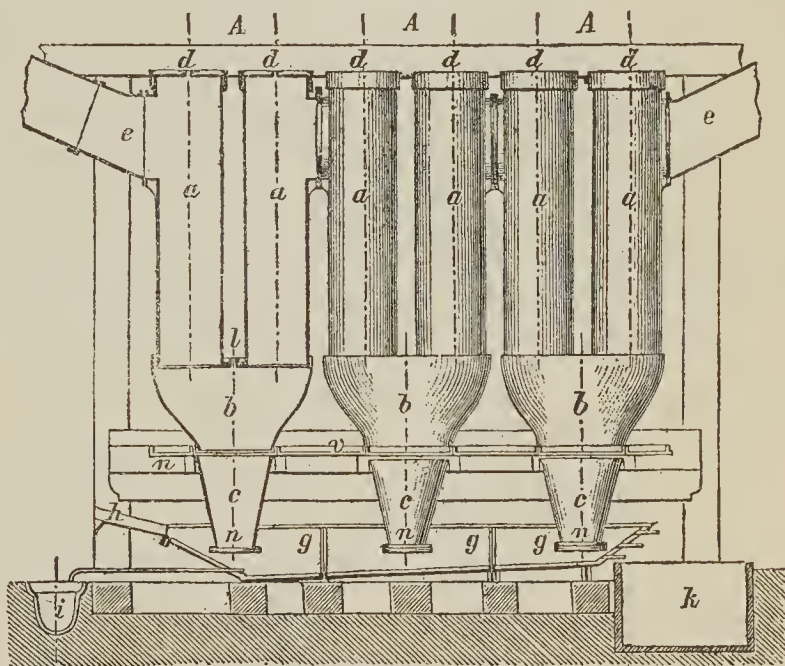
Kühlvorrichtungen. In Almaden geschieht die Verdichtung der Quecksilberdämpfe noch in Aludeln, d. i. birnförmigen, an beiden Enden offenen Gefässen von gethon, welche so in einander gefügt werden, dass, wie Fig. 284 zeigt, das dünnere Ende in das weitere des anderen passt, und das nach dem Lutiren der Fugen mit Thon und Lege Reihen — Aludelschnüre — entstehen. Der cylindrische Schachtofen ist durch ein gewölbtes Gewölbe in zwei Abtheilungen getheilt. In der untern Abtheilung wird gefeuert, woher wird das Erz so gebracht, dass zu unterst grosse Stücke eines zinnoberhaltigen Sandes gebracht werden, der wegen geringen Gehaltes keine weitere Scheidung zulässt; auf diese folgt man das reiche Erz. Die Dämpfe treten in die zwölf Aludelreihen. Jede Reihe ist 1 m lang und zählt 44 Aludeln; es sind demnach 528 Aludeln bei jedem Ofen. Aus der unteren Punkte liegenden Aludel fliesst das verdichtete Quecksilber durch eine Rinne in einen Behälter.

1882 in Idria eingeführte Kühlvorrichtung für die Quecksilber- besteht aus 4 Röhrenreihen, welche durch je 3 senkrecht auf den Platten v

Fig. 284.



Fig. 285.



5) stehende, mittels Flanschen ne, hufeisenförmig, je aus zwei t, einem Zwillingrohr *b* und Putzen *c* zusammengestellte Con- elemente *A* gebildet werden. en *a* sind mit Deckeln *d*, welche en Putzlöchern versehen sind, en; die Platte bildet einen Theil t eine innere Umfangsrippe des hergestellten Sitzfläche für die *a* und hat eine Putzöffnung, elche man in die Mitte des auf Platte *v* angeschraubten Röhren-

e und auf den Boden des Stuppsammelkastens *g* gelangen kann. Die asatzstücke *n* vermitteln die Verbindung zwischen den Ofengaszuleitungs- und gsröhren. Sämmtliche Röhren aus Gusseisen, ausgenommen das Rohr *c*, dann osammelkästen *g*, sind mit einer 10 bis 15 mm starken Cementmörtelschichte det, welche als vortreffliches Schutzmittel gegen die schädliche und zer- Einwirkung der sauren Dämpfe und des sauren Wassers sich bewährt hat. e treten bei *e* in den Condensator ein, fallen im Rohre *a* herunter, wenden sich Rohre *b* und steigen in dem zweiten Rohre *a* hinauf, um in den folgenden Con- elementen oder Hufeisen denselben Weg noch zweimal zurückzulegen. Die tionsproducte (Stupp) sind ein Gemenge von fein vertheiltem Quecksilber, nnten Kohlentheilchen, unzersetzten Kohlenwasserstoffen, Erz und Asche, us der Feuchtigkeit der Verbrennungsluft, Brennmaterialien und der Erze. — pfwasser, wechselnde kleinere Mengen von löslichen Quecksilbersalzen ent-

haltend, wird in die Holzkästen *k*, wo sich noch mitgerissene feste Bestandtheile setzen können, dann in grosse cementirte Sümpfe geleitet, wo man es behufs Schlagens des Quecksilbers aus den Salzen mit Schwefelnatriumlauge bespritzt und nach diesem Läuterungsprocess in die wilde Fluth ablaufen lässt. — Die ungeläutete Wasser auf dem nach vorn geneigten Boden des Kastens *g* angesammelte Stupps mit Krücken auf die Platte *h* hinauf gebracht und nach dem Abtröpfeln des gerissenen Quecksilbers und des Wassers in vorgelegte Stupptransportschüsseln oder Kästen gefüllt. Das am tiefsten Theile des Kastens zusammengelaufene Quecksilber wird durch ein Abflussrohr in die Capelle *i* abgelassen. — Die Kühlung des Condensators wird durch das von oben zugeführte Wasser bewerkstelligt, indem man die ganze Oberfläche der Röhren *a* und *b* in dünner gleichmässiger Schicht Wasser fließen lässt; dasselbe sammelt sich in dem durch die Platte *n* gebildeten röhrenförmigen Behälter und gelangt dann durch eine seitwärts angebrachte Lutte in den Ableitungskanal.

Frictionscondensatoren werden hauptsächlich in Gestalt von Drehsieben (screens) in gemauerten und eisernen Condensatoren angebracht. Eine im Mauerwerk eingelagerte, von aussen zu drehende Achse, deren drei vorhanden sind, trägt eine Sperrkurbel aus dichten Bohlen, welche, horizontal gestellt, den Gasen den Durchgang versperren. Sie sind in 3 Klappen lothrecht, so ist der Condensator in 2 Abtheilungen getheilt und bei Aenderung des Winkels erhält der Gasstrom verschiedene Richtungen. Hölzerne Arme an der Achse, von denen eines Kammes angebracht, aber schraubenförmig vertheilt, bieten dem Zuge der Gase ein Hinderniss und verursachen Wirbelbildung. Siebe und Condensator sind mit einer Asphaltschicht überkleidet. (Vgl. J. 1889, 331.)

Eigenschaften. Das Quecksilber ist metallglänzend, zinnweiss, bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssig, wird bei $-35,5^{\circ}$ fest und siedet bei 360° . Sein spec. Gew. $= 13,5$. Es verbindet sich leicht mit Blei, Wismuth, Zink, Zinn, Silber, Gold zu Amalgamen. Man benutzt Amalgame zum Spiegelbelegen, zur Feuervergoldung, für das Reibzeug der Dampfmaschinen. Die Reinigung geschieht durch Destillation (J. 1888, 365).

Statistik. Von 1850 bis 1883 lieferte Californien 1 357 403 Flaschen zu je 100 g Quecksilber, Idria 272 834 und Spanien 1 044 139 Flaschen mit je 34,507 k. Der Preis des Quecksilbers war am höchsten 1874 (12 Mark), am niedrigsten 1883 (3 Mark); in Folge dessen wurden von den californischen 27 Hütten im März 1884 nicht weniger als 22 ausser Betrieb.

Die Quecksilberproduction betrug in t:

Jahr	Vereinigte Staaten von Nordamerika	Spanien	Oesterreich-Ungarn	Russland	Italien	Grossbritannien
1880	2090	1580	360	—	119	—
1890	796	1819	542	292	449	—
1893	1047	1665	512	200	273	—
1894	1056	1609	519	196	258	—
1895	1252	1506	535	434	199	—
1896	1068	1524	564	491	186	—
1897	905	1709	532	617	192	—
1898	1076	1681	500	633	192	—

Zink ¹⁾.

Vorkommen. Zink kommt in der Natur nie gediegen, häufig an Schwefel gebunden als Zinkblende, ZnS , und zuweilen in kleinen Mengen von Indium und von Gallium, oder als Galmei, kohlensaures Zink oder Zinkspath, ZnCO_3 , und als Kieselzinkerz, Zn_2SiO_4 .

¹⁾ Geschichtliches. Zink ist im Alterthume nie *χασσίτερος*; dagegen lässt sich bestreiten, dass Zink auch dem *χασσίτερος* beigemischt gewesen sein kann, da die Scheidung und Reinigung der Metalle noch nicht kannten und die Erze verschmolzen.

dem findet es sich als Willemit (wasserfreies Zinksilicat), als Rothzinkerz, ein an- und Eisenoxyd röthlich gefärbtes Zinkoxyd, als Franklinit, Fe_2ZnO_4 , als Zn_2O_3 , und in einigen Fahlerzen.

Herstellung. Die Destillation des Zinkes aus Galmei und gerösteter (s. Schwefelsäure) aus Muffeln ist besonders in Oberschlesien, Stollberg bei s. w. üblich. Die oberschlesischen Zinkmuffeln sind mächtige, ziemlich hohe Gefässe von ungefähr 200 bis 250 k Gewicht, die 75 bis 100 k Erz und k Reductionskohle fassen. Sie sind 36 bis 70 cm hoch, 170 bis 190 cm 0 bis 26 cm breit. Die Wandungen sind an der Oeffnung 30 bis 35 mm men aber nach hinten an Stärke bis zu 50 mm zu. Glasuren der Muffeln Allgemeinen nicht angewandt. Die beizumengenden Thone erhalten eine Korngrösse von 1 bis 3 mm. Die Scherben und den Schiefer setzt man misch von Grobem (bis zu 9 mm Durchmesser) und Feinem zu, wie es der, der meist in Gebrauch ist, liefert. Das grobe Scharmottekorn erhöht die Festigkeit der rohen Retorten, was wegen ihrer Schwere nicht ohne Belang grobe Korn verhilft aber auch der Retorte zu der günstigen Eigenschaft, Temperaturwechsel bis zu einem gewissen Grade ertragen zu können, und wegen der geringeren Berührungsfläche die chemische Einwirkung, befördert Haltbarkeit. Das Scharmottefeine erhöht die Dichtigkeit der Masse und ihre ungungsfähigkeit und gestattet zugleich, den Thonzusatz herabzusetzen. Alleirung durch Scharmottefeines wäre nicht zweckentsprechend, weil die Retorten Reissen neigen würden. Die Muffeln stehen in dem gewölbten Zinkofen, zu ten einer langen Rostfeuerung auf Bänken, so dass sie die Flamme umspielt. sammelt sich flüssig in der Thonvorlage und wird mit eisernen Löffeln aus- d in Formen gegossen (J. 1880, 182). Der in dem Vorstoss niedergeschlagene ub oder Zinkrauch enthält gegen 98 Proc. Zink und dient als kräftiges mittel, u. a. im Zeugdrucke.

uerer Zeit ist diese Rostfeuerung fast überall durch Gasfeuerung nach oder nach Boetius ersetzt. Im letzteren Falle hat der Ofen 2 Gene- Fig. 286 u. 287 S. 330), so dass die Feuergase eines jeden Generators je den en bestreichen und dann in der Mitte desselben durch einen gemeinsamen l d nach unten abziehen, bez. in die zwischen den Muffeln angebrachten allen und durch den die letzteren verbindenden Kanal in den Hauptkanal d Die erforderliche Vergasungsluft strömt durch Züge b in den Ofen, die ngsluft wird durch in den Ofenwänden ausgesparte Kanäle n eingeführt. ere Theil derselben wird aber durch die Ofenwände selbst in ausgesparten e so eingeführt, dass diese Luft den im Verbrennungsschachte erst halb-

anden oder zugeführt erhielten. Bekannt war das metallische Zink im Alterthume, nur als zufälliges Nebenproduct, als Ofenbruch und zufälliges Destillat; das Metall noch nicht mit einem bestimmten Namen belegt. Das *ψευδάργυρος* des Strabo ist oft Tropfzink. 1420 bezeichnet der Erfurter Mönch Valentinus den Ofenbruch a wegen mit „Zinken“ und 100 Jahre später nennt Paracelsus ein aus Kärnten Metall so, fügt aber bei, dass es keine „Malleabilität“ besitze, auch sonst von an- len verschieden sei, daher er es als Bastard der Metalle oder Halbmetall bezeichnet. erkannte 1550 in dem Zinkstuhle der Schmelzöfen zu Goslar wohl ein Metall, welches er „Conterfey“ nannte; doch wusste er nicht, dass es im Galmei enthalten sei. Das kam aus China und Ostindien nach Europa und wurde Spiauter benannt, ein Name, s heute in England für das Rohzink (Spelter) erhalten hat, während die Bezeichnung nur für das Walzzink gebraucht wird. Durch fortgesetzte Versuche kam man endlich t in England Mitte des vorigen Jahrhunderts das Zink metallisch darzustellen; ein hann Ruberg, brachte das Geheimniss der Zinkdestillation auf den Continent und 1788 zu Wesollo in Oberschlesien die erste Zinkhütte ein.

verbrannten Feuergasen entgegentritt und sie so allmählich vollständig verbrennen, um eine gleichmässige Wärmevertheilung zu erzielen. Um die den Arbeiter beim Aussteigen aus dem Ofen sehr belästigenden Dämpfe abzuführen, wird das Gewölbe der Vorkapellen

Fig. 286.

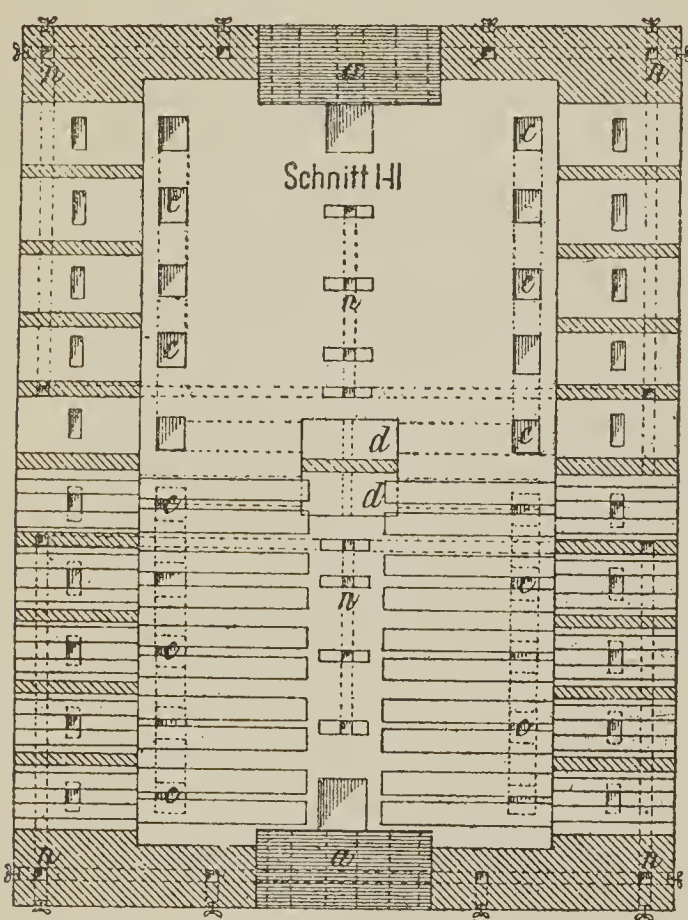


Fig. 288.

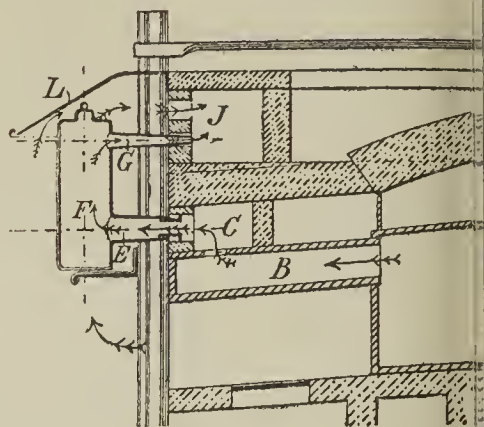


Fig. 289.



Fig. 290.

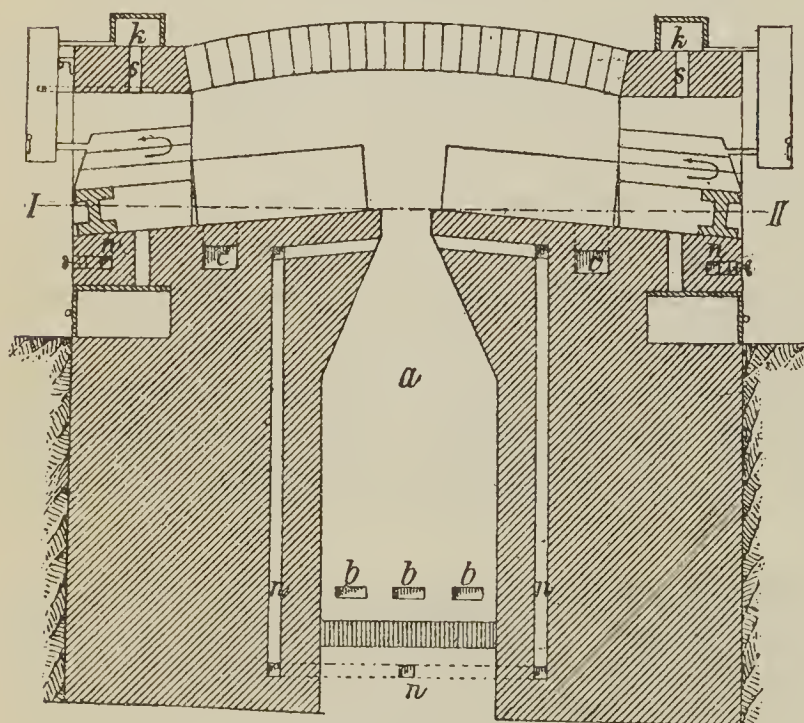


Fig. 287.

Abzugsschlitze *s* versehen, von denen einer auf dem Ofenfirste hinunterläuft. Ein Kanal *k* mündet, der in eine Esse führt.

Nach einem andern Vorschlage wird die Muffel *A* (Fig. 288) und die Vorwand, welche die Hauptmenge des Zinks aufnimmt, durch *CE* mit Ballon *F* verbunden. Die Gase entweichen aus der Muffel durch die Düse *G* in den gemeinschaftlichen Abzugskanal *J* und von hier in den Schornstein. Die beim Absteigen des Zinks entstehenden Gase werden durch einen Schirm *L* abgefangen und falls in den Kanal *J* abgeführt. (J. 1894, 306.)

Nach der belgischen Methode geschieht die Destillation des Zinks in Thonröhren, welche reihenweise und etwas geneigt neben und übereinander aufgestellt sind. Die Röhren (Fig. 289) sind cylindrisch, gewöhnlich 1 m lang, haben einen Durchmesser von 18 cm im Lichten und sind an dem einen Ende geschlossen. Mit der vorderen Wand der Röhren berühren die Vorwand des Ofens; sie dient zum Eintragen der Beschmelzen zum Abziehen der Zinkdämpfe und zum Entfernen der Destillationsrückstände. Unter jeder dieser Röhren wird eine 25 cm lange Ansetzröhre (Fig. 290) befestigt.

noch eine 20 cm lange Röhre von Eisenblech (Fig. 291) oder ein grösserer
 er geschoben, welche inwendig mit Lehm verstrichen ist, in der sich
 sammelt. Die Destillirröhren kommen in schwacher Neigung in Reihen
 in den Ofen. Während die belgischen Oefen früher mit 30 Röhren
 0 k Erz verarbeiteten, bewältigen die neueren mit 70 Röhren etwa

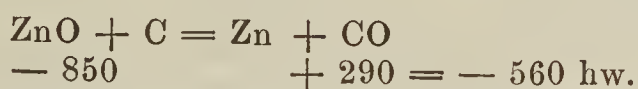
in Letmathe betreibt Zinköfen mit je 76 Retorten von 1,05 m Länge und
 mmer. Jeder Ofen verarbeitet täglich 1600 k Erz ($\frac{2}{3}$ Blende, $\frac{1}{3}$ Galmei) von
 45 Proc. Zinkgehalt und erzeugt daraus 580 k Rohzink. Der Kohlenverbrauch
 auf etwa 23 hl Heizkohlen und 8 hl Reductionskohlen. An Retorten werden täglich
 durchschnittlich 3 Stück ausgewechselt. (J. 1880, 186.)

der englischen Zinkgewinnungsmethode (in Wales, Sheffield, Birmingham, Bristol)
 eg. abwärtsgehende Destillation in Tiegeln statt. Das Verfahren ist in den letzten
 ntlich in Swansea durch belgische Oefen verdrängt.

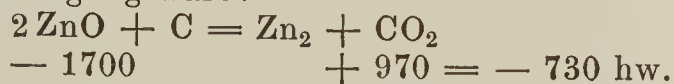
gewinnung von Zink in Hochöfen will bis jetzt nicht gelingen, da das Zink durch
 ure wieder zu Zinkoxyd oxydirt wird, oder mit den Gasen dampfförmig entweicht.
 .)

witz (J. 1896) schlug vor, das Zinkerz unter 3 Atm. Druck zu reduciren, um das
 ulus zu erhalten. Biewend (J. 1895 u. 1897) will Blende mit Eisen im Schacht-
 chmelzen, Liebig (J. 1897) desgl. unter Druck. Praktische Anwendung haben diese
 noch nicht gefunden.

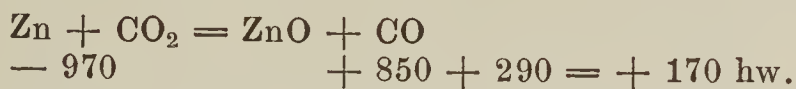
in Vorlagen der Zinkdestilliröfen entweicht, wie Verf. (J. 1880, 186) nachgewiesen
 es Kohlenoxyd. Dieses kann dadurch erklärt werden, dass der feste Kohlenstoff nur
 bildet:



ber, dass das anfangs gebildete Kohlenoxyd wieder reducirt werde ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$),
 ursprüngliche Vorgang wäre:



er Vorgang bindet somit erheblich mehr Wärme als der erstere, ist sonach unwahr-
 Dazu kommt, dass Zink durch CO_2 oxydirt wird; dem entsprechen auch die Wärme-



duction des Zinkes findet demnach vorwiegend oder ausschliesslich durch festen
 statt. Zur Gewinnung von 65 k Zink sind somit theoretisch nur 560 hw, für 1 k also
 entsprechend etwa 0,12 k Kohlen erforderlich. Thatsächlich wird aber etwa die
 e Menge Kohlen gebraucht, so dass die Wärmeausnutzung noch viel zu wünschen

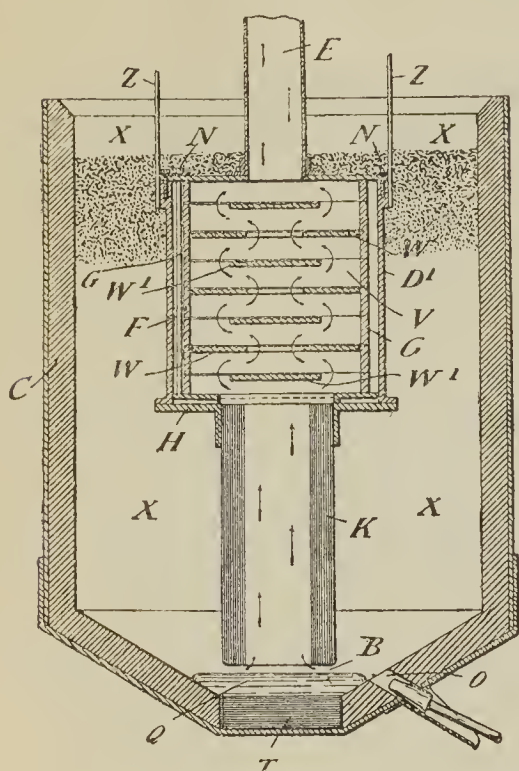
Zinkgewinnung mittels Elektricität.

iche Vorschläge wurden gemacht Zink auf elektrischem Wege zu ge-

einem Vorschlage von Siemens & Halske (J. 1898) wird das Zink
 abgeschieden und destillirt. Die Graphitelektrode K (Fig. 292 S. 332)
 ernen Rahmen W die Vorlage D_1 . An den Platten W und W_1 verdichten sich
 mpfe. Sie werden von Röhrenstücken G getragen, welche durch Dichtungs-
 ch Bolzen F und Schrauben N zusammengehalten werden. Etwa nicht
 Gase entweichen durch E . Die ganze Vorrichtung ist mittels Metall-
 aufhängbar, die auf bekannte Weise zur Regulirung des Flammenbogens
 ist die Beschickung, C die Tiegelwandungen, B der Flammenbogen, T der
 en, von dem die Schmelze Q durch O abgelassen wird. Wenn der Innen-
 er Kammer mit Condensationsproducten völlig gefüllt ist (an der Druck-
 er Abgase bemerkbar), werden die Schrauben N entfernt, das Rohr E und

die Platten $W W_1$ mit ihren Rohrstücken aus der Kammer D_1 herausgehend durch neue Theile ersetzt. Das Rohr K und der Mantel D_1 der Kammer an ihrer Stelle. Durch Abschrauben der Bolzen F werden die Rohrstücke

Fig. 292.

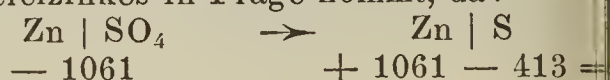


einandergenommen und die Condensation entfernt. — Aehnlich Cowles (J. 1886,

Lorenz (J. 1895) will geschmolzenen Zink elektrolytisch zerlegen und durch Rückklemmenspannung das erhaltene Zink gleich Blei und Silber reinigen.

Luckow (J. 1881) wollte lösliche zinkhaltige Erze und Röstproducte anwenden.

Nach dem Verfahren von Blas und Mier (1302) besteht zur Verarbeitung von Zinkblende schwefelsaures Zink $\text{ZnSO}_4 + \text{ZnS} = \text{Zn} + \text{S}$. So viel Zink sich also auf der Kathode niederschlägt, viel löst sich von der Anode, während die erhaltene Menge Schwefel abgeschieden wird und vom Absatz gegangenen Gangart getrennt werden kann. Es braucht also die Blende nicht geröstet zu werden, man gewinnt gleichzeitig den Schwefel als solches, dem ist aber auch weniger Stromarbeit erforderlich bei den früheren Verfahren, weil hier nur die Zerlegung des Schwefelzinkes in Frage kommt, da:



somit für 1 k Zink $413:65,5 = 6,3$ hw, während die Zerlegung von Chlorzink und schwefelsaurem Zink

die doppelte chemische Arbeit erforderlich ist. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass eine reine Blende schlecht leitet, besser leitet die gewöhnliche, eisenhaltige.

Hermann (J. 1885) will Rohzink als lösliche Anode verwenden, die Friedrich (J. 1885, 1339) Zinkschaum, Höflich (J. 1894) Zinkoxyd. (Vgl. S. 274 u. 279.)

Bei Verwendung löslicher Anoden ist viel weniger Stromarbeit erforderlich. z. B. bei der Zerlegung einer Zinkvitriollösung die Anode aus reinem Zink, so werden an beiden Polen für je 1 Mol. ZnSO_4 1061 hw chemische Arbeit verbraucht, an der Anode genau so viel wieder entwickelt, so dass für den Strom nur die Ueberführung des Zinks von einem Pol zum andern u. dgl. mechanische Arbeiten bleiben, welche ihren Ausfall in der Spannung bez. der Wärmeentwicklung finden. Jahn (J. 1883, 1299) hat gezeigt, dass die verschiedenen durch den Strom zu leistenden chemischen Arbeiten der gesamten Stromarbeit verlust der Kette, z. B. für 1 Mol. schwefelsaures Zink und Kupfersulfat, derselbe ist wie bei der Ausscheidung von 1 k Kupfer 18 hw und von 1 k Zink 9,8 hw entwickeln, entspre-

	Freie Wärme	Chem. Arbeit	
ZnSO_4	632	+	1061 = 1693 hw
CuSO_4	1147	+	560 = 1707 hw.

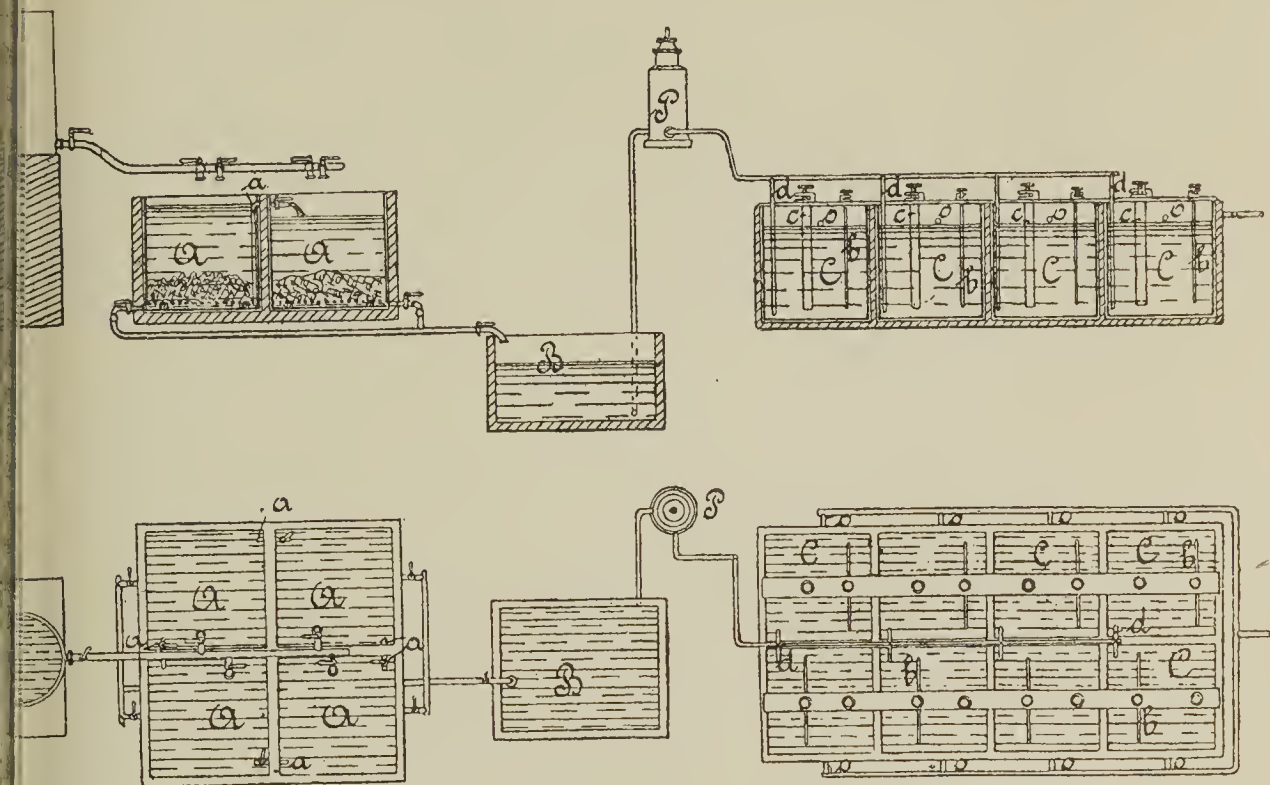
Die Anlage von A. Hirsch in Ilsenburg, Harz, die unter Benutzung von W. wahrscheinlich essigsaurer Lösung Zink elektrolytisch raffinirte, hat (anscheinend 1896) diesen Zweig ihres Betriebes eingestellt. Die Einzelheiten des Processes waren der Oeffentlichkeit gelangt.

Weitaus die meisten „Erfinder“ wollen das Zink aus Lösungen niederschlagen.

L. Létrange (J. 1882) lässt Blende zunächst bei niedriger Temperatur um sie in schwefelsaures Zink überzuführen. Die gerösteten Erze werden in gemauerten, mit Asphalt überzogenen Behältern A (Fig. 292 u. 293), welche mit Röhren a verbunden sind, ausgelaugt. Die Löserückstände werden auf der Handenes Blei und Silber verarbeitet, die im Behälter B gesammelte Lösung in schwefelsaurem Zink wird erforderlichenfalls von Eisen u. dgl. gereinigt, die Kathoden aus dünnem Zinkblech; doch kann auch polirtes Kupfer oder Messing verwendet werden, von welchem das sich ablagernde Zink leicht abgehoben werden kann.

bestehen aus Kohle, Platin oder Blei. Die durch die Ausscheidung von Zink verdünnte Lauge fließt ununterbrochen durch Röhren *o* ab, um zum Lösen von zinnhaltigen Massen zu dienen. Ist sehr reiner Galmei oder Zinkasche u. dgl.

Fig. 293 und 294.

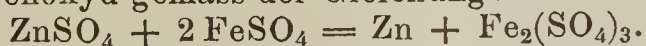


ten, so werden diese mit etwas Kohle gemischt in einem porösen Gefässe als Zinkbad gehängt.

Lange richtete eine derartige Anlage zur Verarbeitung von Zinkasche auf seinem Hofe zu St. Denis ein; eine zweite Anlage für Blei und Silber haltige Blende ist im Jahre 1880 zu Le Var erbaut. Hat sich auf den als negativen Polen eingehängten Messingblechen eine 1 mm dicke Schicht von metallischem Zink abgesetzt, so nimmt ein Arbeiter die Blende aus und hebt mit einem Messer die Zinkplatte ab, welche sich wie ein Stück Leder abheben lässt. Das gewonnene Metall wird umgeschmolzen. Das von Létrange angegebene Verfahren, die Erze durch Behandlung mit Schwefligsäure in Sulfat zu verwandeln und diese dann zu fällen, würde geeignet sein, gewaltige Massen armer Galmeihalden in Oberflächenerz zu machen.

Nach Angaben von Kosmann (J. 1883) erhält man in St. Denis im regelmässigen Betriebe aus abgerösteter Blende mit 1 Pf. in 12 Stunden 8 k Zink, somit bei 1,4 k Kohlen und Pferdekraft für 1 k Zink 2,1 k Kohlen, während in den oberschlesischen Zinkwerken für 1 k Metall durchschnittlich 2 k Reductionskohle und 9,8 k Heizkohle, zusammen also 11,8 k Kohlen verbraucht werden. — Diese Angaben erscheinen sehr zweifelhaft; die Angabe, dass mit 1 Pf. und Stunde 0,67 k Zink gewonnen werden, kann nur für lösliche Anoden gelten. Verwendung unlöslicher Anoden erfordert die Abscheidung von 65 k Zink aus der Lauge, was bei 1700 hw, somit für 1 k Metall 26 hw, oder, da 1 Pf. stündlich $(75 \times 60 \times 60) : 428 = 10,5$ kwh kommt, mindestens 4 Pf., oder etwa 7 Pf., entsprechend etwa 10 k Kohlen, wenn die Lauge vollst. der Maschinenkraft nutzbar gemacht werden. Zu berücksichtigen ist noch bei der Berechnung, dass bei geringen Stromdichten auch Wasserstoff entwickelt wird. Bei der Triollösung von 1,38 Eigengew. hört diese z. B. auf, wenn auf 1 qm Polfläche in der Lauge 0,5 g Zink niedergeschlagen werden (entsp. 16 Amp.).

Siemens & Halske (J. 1888) bildet sich in den elektrolytischen Zersetzungszellen schwefelsaures Eisenoxyd gemäss der Gleichung:



Das gebildete schwefelsaure Eisenoxyd besitzt nun die Eigenschaft, aus schwach gewässerten Zinkvitriolen Zink aufzulösen, indem Zinkvitriol und schwefelsaures Eisenoxydul sich nach folgender Gleichung:



Der Zinkvitriol (J. 1892) will Zinkoxyd haltige Abfälle mit Chlormagnesium auslaugen und das Zink elektrolytisch fällen.

Nahnsen (J. 1892) will Zink aus oxalsaurer Lösung oder als Doppelsulfat electrolytisch fällen (J. 1893); das Zinksulfat soll durch Rösten von Blende gewonnen werden (J. 1894, 361). Eine Anlage in Schlesien hat sich nicht bewährt (J. 1895, 319).

Lindemann (J. 1895) will die Zinksulfatlösung mit Schwefelzink versetzen und electrolytisch fällen.

Nach Siemens & Halske (J. 1896) wird Zinkoxyd durch neutrales schwefelhaltiges Aluminium oder durch eine die wirksame $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Gruppe enthaltende künstliche oder vorkommende Verbindung (z. B. Alaune) in Lösung gebracht und aus dieser Lösung elektrischen Strom ausgeschieden. Durch die Anwendung von neutralem schwefelhaltigem Aluminium als Laugungsmittel entsteht bei der Lösung der oxydhaltigen Zinkerze ein wasserhaltiges Gemenge von Zinksulfat mit basischem Aluminiumsulfat, welches bei der electrolytischen Anoden in der Weise zersetzt wird, dass sich an der Kathode Zink ausscheidet. Anode unter Sauerstoffentwicklung das basische Aluminiumsulfat wieder zu neutralem Aluminiumsulfat regeneriert wird, welches in ungestörtem Kreislauf wieder zu neuer Auslaugung von Zinkoxyd benutzt werden kann. Nach einem ferneren Vorschlage derselben Firma (J. 1896) soll die Zinkerze mit Chlor ausgelaugt.

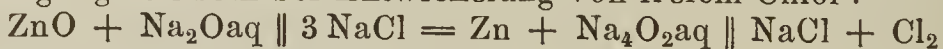
Höpfner (J. 1896 und 1897) will Chlorzinklösungen electrolytisch zersetzen. Die Kathode besteht aus einer Scheibe, welche auf einer nicht zu langsam rotirenden Welle ist. Die Welle befindet sich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels, so dass stets mehr als die Hälfte (im Allgemeinen $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$) der Scheibenfläche sich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet. Bei jedem Umgang sämtliche Punkte der Scheibe mit Luft in Berührung kommen. Die Kathode in neutralem oder schwachsaurem Zustande an den Kathoden eines Bades mit lothrecht stehenden unlöslichen Anoden bei Anwendung hoher Stromdichte electrolysiren, wobei die Zinklösung einer Chloridlösung, wie Kochsalz, Chlorcalcium, Chlorzink, umgeben und von denselben durch Membranen getrennt sind. Das an den Anoden entwickelte Chlor wird abgeleitet und kann verwerthet werden. Sobald die Ablagerung des Zinks an den Kathoden genügend geworden ist, kann man die Kathoden, welche aus Zink bestehen können, auswechseln. Höpfner's fernerer Angaben (J. 1898, 271) soll das erzeugte Chlor wieder zur Lösung von Zink verwendet werden. 1 Pf. soll so täglich bis 16 k Zink liefern.

Nach dem Berichte des engl. Fabrikinspectors ist eine Fabrik nach Höpfner's in Betrieb, welche für 1 elektr. Pf.-Stunde 1 Pfund Zink liefert (J. 1898, 353).

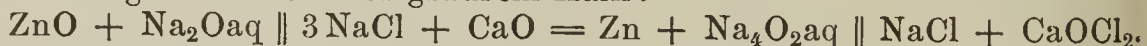
Kiliani (J. 1884) will Galmei, Zinkasche u. dgl. mit Ammoniumcarbonathaltigen Lösungen behandeln. Die Lösung wird in Zersetzungskästen geleitet, das Zink setzt sich an der Kathode ab, an der Anode entwickelt sich Sauerstoff. Die Kathoden bestehen aus Messing, die Anoden aus Eisenblech. Die abfließende Lauge wird in die geschlossenen Zersetzungskästen zurückgeführt. Später will derselbe (J. 1885) auch Lösungen von Zinkoxyd in Ammoniumcarbonatlösung anwenden.

Hermann (J. 1884) will alkalische Zinkdoppelsalze verwenden.

Nach Höpfner (J. 1892) wird Zink in alkalischer Lösung electrolytisch gewonnen. Der elektrochemische Vorgang soll sein bei Entwicklung von freiem Chlor:



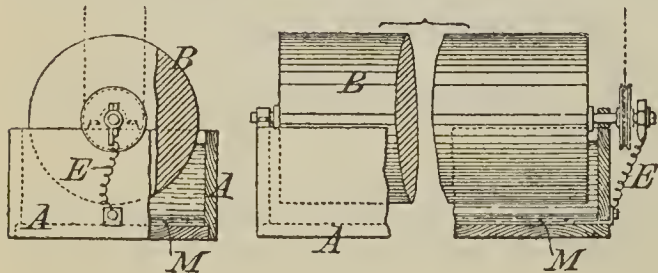
oder, bei Entwicklung von unterchlorigsaurem Kalk:



Rawson (J. 1897) will alkalische Lösungen verwenden, Burghardt (J. 1897) will alkalische, Frank (J. 1898) will gleichzeitig Alkalilauge gewinnen.

Damit der Zinkniederschlag aus alkalischen Lösungen dicht und rein wird, empfiehlt Höpfner (J. 1896) das Metall, auf welchem der Niederschlag des Zinks erfolgen soll, während der Lösung in Bewegung zu erhalten. Eine vortheilhafte Einrichtung zu diesem Zwecke soll darin bestehen,

Fig. 295.



dass das Metall, auf welchem der Niederschlag des Zinks erfolgt, in Gestalt eines Cylinders o. dgl. in die Zinklösung enthaltenden Gefässe rotirt. (Fig. 295) ist gegen die Einwirkung des Sauerstoffs geschützt. Ein rotirender Cylinder B aus Kupfer o. dgl. taucht zum Theil in die Lösung ein, welche aus einer alkalischen Lösung von Zinkoxyd besteht. M ist eine Schicht von Natrium- oder Kaliumquecksilberamalgam und E ist die Verbindung zwischen dem Cylinder B und dem Stromkreis. Das oxydirte Natrium- oder Kaliumamalgam wird durch die Lösung regeneriert.

Das oxydirte Natrium- oder Kaliumamalgam wird durch die Lösung regeneriert. Die Entfernung des Zinks zur Lösung von Zinkoxyd dienen, welche Lauge dann wie gewöhnlich verwendet wird.

nbach (J. 1898, 272) verwendet eine sog. Mittelzelle, indem er den Elektrolyseur in 3 Theile theilt, von welchen nur die beiden äusseren Elektroden den Anodenraum und die Mittelzelle werden mit Alkalisulfatlösung, der Kathodenraum mit einer Zinklösung gefüllt. Das bei der Elektrolyse in der Mittelzelle sich ansetzende Natron soll als Nebenproduct gewonnen werden. Der Alkaligehalt der Kathodenlösung soll constant und soll das ausfallende Zink durch Behandeln mit oxydischem Zinkmaterial gereinigt werden. Die nach diesem Verfahren arbeitende Duisburger Fabrik (vgl. J. 1895, 308) hat kürzlich wieder eingestellt haben.

Die Elektrolyse des Zinkes aus schwefelsauren Zinklösungen zeigt sich Bildung von Zinkschwamm, eines grauen, feinen Pulvers, welches im Wesentlichen aus Zink besteht, aber nur schwer schmelzen lässt, und theils wegen der losen Beschaffenheit, theils wegen der geringen Schmelzbarkeit die Anwendung der Elektrolyse praktisch unmöglich macht. Mens & Halske (J. 1893) wollen den als muthmaassliche Ursache der Schwammbildung Zinkwasserstoff (ZnH_2) und den ausserdem entstehenden Wasserstoff durch freie Halogenen oder von Halogenverbindungen, welche unter Bildung der Halogenwasserstoffe den Wasserstoff binden, beseitigen. — Dagegen fanden Mylius (J. 1895), dass Zinkschwamm Zink ist, dessen Krystallisation durch Aufnahme von Wasserstoff erfolgt wurde.

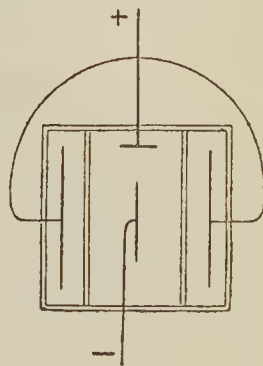
Mylius (J. 1894) will die Bildung von Zinkschwamm durch häufige Stromunterbrechungen vermeiden.

Zur Gewinnung von dichtem Zink aus Sulfatlösungen muss man nach Mylius folgende Bedingungen inne halten. 1. Concentrirte Lösung an der Kathode (gute Leitung der Flüssigkeit). 2. Geringer Säuregehalt der Lösung. 3. Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm. 4. Vermeidung capillarer Räume an der Kathode. — Die erste Bedingung lässt man durch Anwendung eines Rührwerks zu erreichen. Der Gehalt an freier Säure in die Sulfatlösung haben muss, braucht nur gering zu sein; 0,01 Proc. Schwefelsäure.

Da in den elektrolytischen Bädern unter Entwicklung von Wasserstoff immer kleine Mengen von Zinkoxyd gebildet werden, so wird die einmal vorhandene freie Säure wieder neutralisirt, und man muss für eine fortdauernde Zuführung neuer Säure sorgen, was den Process sehr unbequem macht. — Die unter 4 genannte Bedingung ist die schwierigsten innehalten. Das Auftreten von hervorragenden Zinkkrystallen oder Wasserstoffbläschen führt sehr bald zur Bildung capillarer Räume, in denen eine stark verdünnte Sulfatlösung stagnirt. Selbst bei Anwendung eines Rührwerks ist es nicht möglich, die Lösung wieder mit dem nöthigen Salz und der Säure zu versehen. — Letztere erhält man, wenn sich auch in der Lösung eine kleine Anode aus Platinblech befindet entsprechend der Kathode.

Als Rührwerk wurde eine kleine, durch eine Wasserstrahlmaschine betriebene Vorrichtung verwendet, welche auf dem intermittirenden Niederfallen einer Flüssigkeitssäule beruht. Dieselbe Vorrichtung wurde auch, die Kathode, an welcher bekanntlich starke Verunreinigung tritt, fortwährend mit der concentrirten Sulfatlösung zu versetzen. Das aus Zinksulfat oder Zinkoxyd elektrolytisch gewonnene Zink ist hinsichtlich seiner Reinheit den angewandten Präparaten gleich. In der That ist sein Gehalt an Eisen, Blei und Cadmium merklich klein. Dennoch darf man das Metall nicht als rein betrachten.

Fig. 296.



Erster (J. 1898) gelingt es, beliebige Mengen Zink in guter Form auszuscheiden, wenn die Chlorzinklösung dauernd schwach sauer, am besten $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{30}$ normal hält, obgleich ein ständiges Sinken des Säuregehalts auf $\frac{1}{200}$ bis $\frac{1}{300}$ nichts schadet. Bei stärkerem Sinken des Säuregehalts bilden sich an der Kathode Wasserstoffbläschen, welche dem Niederschlag ein narbiges Aussehen geben. Dies lässt sich jedoch vermeiden, wenn man mittels des erwähnten Nebenstroms die Lösung einen geringen Chlorgehalt, höchstens 0,2 g Cl im Liter, unterhält. — Als Anoden aus gewöhnlichem Handelszink, die mit Filtrirleinwand locker umhüllt sind, Stromdichte von 1,8 Amp./qd und einer Spannung von 0,9 Volt 0,5 k Zink in einer Stunde niedergeschlagen werden, nur an den Rändern traten ästelige Auswucherungen auf, die mechanisch entfernt werden konnten. Das erhaltene Zink war arsenfrei. Ein Anstieg an Stelle des Chlorgehalts bewirkte schnelleren Säureverbrauch und erforderte eine ständige Ueberwachung des Säuregehalts.

Die bisherigen Angaben über die Rentabilität der elektrischen Zinkgewinnung liegen

schon vor. Zink ist grauweiss, metallglänzend, von meist blätterig krystallinem Gefüge. Das nahe der Schmelzhitze ausgegossene

Zink hat nach dem schnellen Erkalten ein spec. Gewicht von 7,18, langsam erkalte das in der Glühhitze ausgegossene schnell erkaltet 7,11, langsam erkaltet 7,12. Durch Walzen wird das spec. Gewicht bis auf 7,2, sogar bis auf 7,3 erhöht. Reines Zink bei gewöhnlicher Temperatur etwas dehnbar und kann zu dünnen Blechen ausgetrieben werden. Diese Dehnbarkeit verschwindet aber schon durch geringe Verunreinigung mit anderen Metallen, so dass das gewöhnliche Zink bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Hammer zerbricht. Die Dehnbarkeit des Zinkes ist zwischen 100 und 150° am grössten und selbst das reinste Zink lässt sich bei dieser Temperatur ausdehnen; es wird durch heisse Walzen zu Blech verarbeitet. Ueber 150° verringert sich die Geschmeidigkeit, bei 200° ist das Metall so spröde, dass es zu Pulver gestossen werden kann. Es schmilzt bei 420° und destillirt bei 950°. Bei 500° etwa entzündet es sich an der Luft und verbrennt in grünlicher, helleuchtender Flamme zu Zinkoxyd (Zinkweiss). In der Wärme dehnt sich das Zink sehr stark aus, weshalb sich das geschmolzene Zink beim Erstarren sehr stark zusammenzieht. Durch überhitzte Wasserdämpfe oxydirt sich Zink: $\text{HO}_2 + \text{Zn} = \text{ZnO}$, welche Eigenschaft man beim Entzinken des Bleies Gebrauch macht. An feuchter Luft überzieht sich das Zink mit einer Haut von Oxyd. Ein Bleigehalt von 0,5 Proc. macht das Zink geschmeidiger; man gibt deshalb dem zur Blechfabrikation dienenden Zink zuweilen einen geringen Bleizusatz. Für Zink, welches zu Messing benutzt wird, ist ein Bleigehalt schon von 0,25 Proc. sehr schädlich, indem dadurch die Festigkeit des Messings bedeutend abnimmt. Durch einen grösseren Eisengehalt wird Zink spröde und brüchig.

Zink vom Schlesischen Verein Georgshütte (I), desgleichen Marke CH (II) von G. v. Giesche's Erben (III) bez. der Hüttenverwaltung Sagor (IV) enthielt 100 Theile:

	I	II	III	IV
Blei	1,4483	1,7772	1,1921	0,633
Eisen	0,0280	0,0280	0,0238	0,032
Cadmium	0,0245	—	—	0,054
Kupfer	0,0002	—	0,0002	Spur
Silber	0,0017	Spur	0,0007	Spur
Arsen	Spur	—	—	—
Antimon	—	Spur	Spur	—
Wismuth	—	—	Spur	—
Schwefel	Spur	0,0020	Spur	Spur

Anwendung. Zink dient als Blech zum Dachdecken, zu Gefässen, zu Röhren, zur Druckerei, zu Platten und Cylindern für galvanische Apparate, zur Herstellung von Legirungen (Messing, Bronze, Goldschaum, Brocate, leonische Waaren, Blech), als Bestandtheil galvanischer Batterien, zum Entsilbern des Werkbleies, zur Gewinnung von Wasserstoff, zur Verzinkung¹⁾, Bereitung von Zinkvitriol, Zinkweiss u. s. w. Es fällt Kupfer, Silber, Blei u. s. w. aus ihren Lösungen. Mit Eisen in Berührung beschleunigt es dieses vor Oxydation. Eine Hauptanwendung des Zinkes ist die zu Zinkguss.

Statistik. Deutschlands Production, Einfuhr und Ausfuhr an Zink (Tonnen):

1) Zur galvanischen Verzinkung des Eisens kann man eine neutrale Zinksulfat (1,2 spec. Gewicht) anwenden bei einer Stromdichte von 200 bis 700 Amperes. Das mit einer Zinkhaut überzogene Eisen führt den Namen galvanisirtes Eisen, welches im Handel diesen Namen führt, ist jedoch nicht auf galvanischem Wege hergestellt, sondern auf gewöhnlichem Wege verzinktes Eisen.

Um eine gleichzeitige Fällung von Kupfer und Zink, bez. eine Bildung von Messing oder Tombak zu erreichen, muss man dafür sorgen, dass das Zink in der Lösung vorherrscht. Am besten eignet sich hierzu eine warm bereitete Auflösung von 2 g selbigen Kupfer und 14 g schwefelsaurem Zink in 464 cc Wasser mit 20 g Cyankalium. Eine Messingplatte als Anode erhält man damit die schönsten Messing- und Tombakstücke. Kupfer, Eisen, Stahl und dergleichen Metallen.

Production	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch
48 946	—	—	—
105 478	4 238	59 963	49 753
139 266	8 625	57 499	90 392
139 353	7 969	57 853	89 469
139 938	13 021	53 287	99 672
142 956	13 211	62 592	93 575
143 577	17 988	61 799	99 766
150 286	17 542	56 933	110 895
153 100	16 342	58 082	111 360
150 739 ¹⁾	19 733	51 362	119 110

esammt-Zinkproduction der Welt beträgt zur Zeit etwa 450 000 t, davon liefert also 150 000 t (Schlesien 95 000), Belgien und Holland 130 000 t, Frankreich und 000 t, England 24 000 t, Oesterreich 8 000 t, Nordamerika 89 000 t. 1880 betrug die duction erst 237 000 t, hat sich also in 20 Jahren verdoppelt. 1860 wurden kaum eugt²⁾).

Cadmium.

admium ist ein sehr häufiger Begleiter des Zinkes in den Zinkerzen, besonders in chen Galmei und in der Zinkblende. Es wurde 1817 fast gleichzeitig von Stro- mannover und Hermann in Schönebeck entdeckt.

um wird fast nur in Oberschlesien aus dem bei der Zinkdestillation (S. 330) gehenden braunen Zinkstaub gewonnen. Die Reduction desselben geschieht zkohle in kleineren Retorten, welche mit kegelförmigem Vorstoss von Eisen- ehren sind. Das in dem Vorstosse befindliche Metall wird in Gestalt von n Fingerdicke in den Handel gebracht. Auf nassem Wege lässt sich aus ltigem Zink das Cadmium dadurch gewinnen, dass man ersteres mit ver- zsäure behandelt. Zink löst sich in der Säure, während das Cadmium, so im Ueberschusse da ist, zurückbleibt. Man sucht den Rückstand, welcher igen Producten auch alles Blei enthält, an Cadmium möglichst anzureichern rt letzteres endlich ab³⁾).

ien lieferte im J. 1897 155 hk Cadmium gegen 42 hk im J. 1890. um ist zinnweiss, glänzend, dehnbar und hämmerbar und verliert an der Luft seinen schmilzt bei 320° und siedet bei 770°.

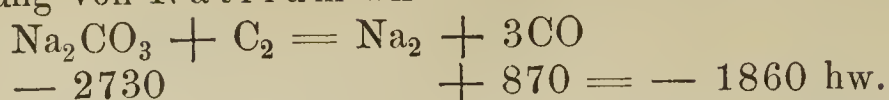
egirung von 10 Th. Cadmium, 13,5 Th. Zinn, 49,8 Th. Wismuth und 26,7 Th. Blei 75°. Wood's Legirung aus 50 Proc. Wismuth, 25 Proc. Blei, 13 Proc. Zinn und mium schmilzt bei 61°. Für Clichés eignet sich eine Legirung von 50 Th. Blei, und 22,5 Th. Cadmium. Von den Cadmiumpräparaten findet nur das Schwefel- CdS, als gelbe Malerfarbe (Jaune brillant), ferner um Toiletteseifen ein lebhaftes, o zu ertheilen, und in der Feuerwerkerei zur Erzeugung von blauem Feuer Anwen- erhält sie am schönsten durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Cadmium natrium, Auswaschen, Pressen und Trocknen des Niederschlages.

Natrium, Kalium und Lithium.

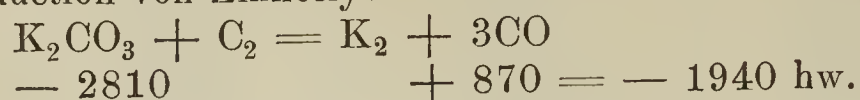
Herstellung der Alkalimetalle unterscheidet sich von der des Zinkes nur erforderliche sorgfältigere Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs von stillirten Metalle.

Werthe von 50 Millionen Mark. Kupferverbrauch Deutschlands betrug 1881 etwa 19 600 t, 1890 schon 47 400 t gar 89 800 t. E. Jensch: Das Cadmium (Stuttgart 1898).

Zur Herstellung von Natrium wird kohlensaures Natrium mit Kohle



Die Abscheidung von 1 k Natrium erfordert somit 40 hw, also erheblich mehr als die entsprechende Reduction von Zinkoxyd. Aehnlich stellt sich Kalium:



Für 1 k Kalium ergibt sich — in Folge des höheren Atomgewichtes — nur

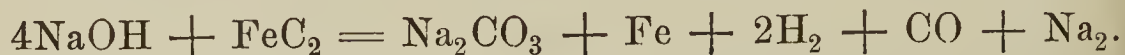
Bei der Herstellung des Natriums werden 30 k trockenes kohlensaures Natrium, 13 k Holzkohle und 5 k Kreide innig gemischt und in etwa 1,2 m lange und 10 cm weite eiserne Röhren gebracht. Der vordere Deckel trägt das eiserne, zur Vorlage führende Abzugsrohr. Zum Schutze gegen die zerstörende Wirkung des Feuers wird das Rohr meist in eine Thonröhre geschlossen. Wird nun die Vorlage auf Weissglut erhitzt, so entweicht erst Kohlenoxyd, dann auch Natrium, welches in der Vorlage verflüssigt und in das eiserne mit Erdöl gefüllte Gefäss tropft. Nach diesem Verfahren wird nur etwa 40 Proc. der theoretischen Ausbeute erzielt, da ein Theil des Natriums verbrennt, ein grosser Theil aber sich der unvollständigen Mischung bei der Reduction entzieht. (Vgl. J. 1887, 461.) Das Verfahren wird wenigstens in Deutschland nicht mehr ausgeführt.

In entsprechender Weise wurde Kalium hergestellt; dabei bildete sich auch die explosive Verbindung $\text{K}_6\text{C}_6\text{O}_6$.

Kendall (J. 1896, 236 u. 499) empfiehlt eine Doppelretorte, Thomson (J. 1896, 236) einen Flammofen (vgl. J. 1889, 286). Praktisch sind diese Vorschläge nicht geworden.

Winkler (J. 1890) schlug vor, zur Herstellung von Kalium Potasche mit Mennig zu erhitzen.

Castner (J. 1888) reducirt Natriumhydrat mit sog. Eisencarbid, welches durch Erhitzen von Eisenoxyd mit Theer hergestellt wird. Beim Erhitzen von 10 k Aetznatron und 2 k Carbid soll die Zersetzung in folgender Weise ablaufen:



Daraus würden sich folgende Wärmeverhältnisse ergeben:

Für das Natriumhydrat	4	\times	1020	=	- 4080 hw
„ „ Natriumcarbonat	. . .			+	2730 „
„ „ Kohlenoxyd	. . .			+	290 „
					<hr/>
					- 1060 hw.

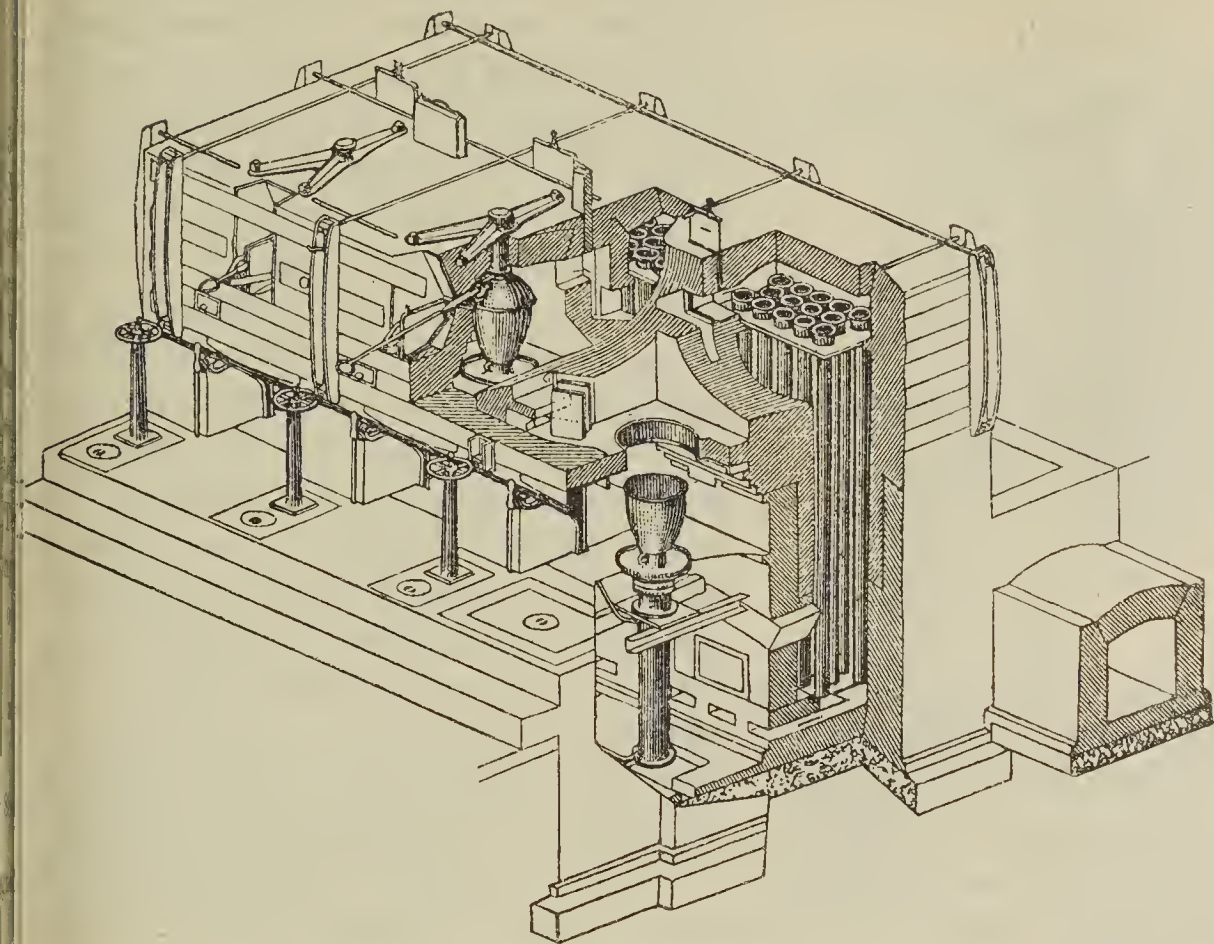
Das war also erheblich günstiger als das alte Verfahren; dabei ist zu berücksichtigen, dass die bei Zerlegung von FeC_2 auftretende Wärme noch hinzukommt, welche noch nicht bekannt ist¹⁾.

Das Verfahren wurde auf der Castner'schen Fabrik in Oldbury in England auf diese Weise ausgeführt. Da die Reduction des Natriums schon bei 800° stattfindet, während das alte Deville'sche Verfahren 1500° erfordert, so war die Verwendung von mässig grossen Stahlgefässen möglich, welche gegen die früher nothwendigen gusseisernen Retorten weniger Kosten, Abnutzung und mehr Ausbeute lieferten. Das Eisencarbid wurde als koksartige Masse aus einem Gemisch von schmelzbarem Pech und Eisenspänen erhalten und nach dem Pulvern mit Natriumhydrat 12 Stunden lang auf 800° erhitzt. Zur Reduction dienten 20 Tiegel (Fig. 297), welche

1) Nach Troost und Hautefeuille (1876) gab reines Eisen beim Lösen in Salzsäurechlorid 827 w, Eisen mit 4 Proc. Kohlenstoff 896 w; man wird diese Zahl aber wohl auf FeC_2 übertragen dürfen.

von 'sche Generatorgasfeuerung erhitzt werden. Zum Füllen und Entleeren der Tiegel gesenkt, wie die Figur andeutet. Das Natrium sammelte sich in

Fig. 297.



in eckeln verbundenen eisernen Vorlagen. 6 Th. Natriumhydrat gaben 1 Th. und 5 Th. Carbonat. Die Reduction sollte folgender Gleichung entsprechen:



zur Darstellung von Kalium wurde etwas weniger Carbid genommen zur Vermeidung der Oxydbildung.

Die Ausbeute betrug (nach Mactear) von 5,6 k Natron 0,933 k Natrium, berechnet: 0,963 k, von Natronat ausbeute: 4,851 k, berechnet: 4,944 k.

Der Durchschnitt nahm eine Destillation ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden in Anspruch, und so kann in dieser Zeit, da der Ofen für drei Tiegel eingerichtet war, $3 \times 5,6$ k, also 16,8 k Natronat verarbeiten und 2,79 k Natrium und 14,5 k Natriumcarbonat gewinnen. Der Durchschnitt in einem Tage aus 268,7 k Natriumhydrat 44,7 k Natrium und 232,8 k wasser-

freies Verfahren ist jetzt durch das elektrische ersetzt.

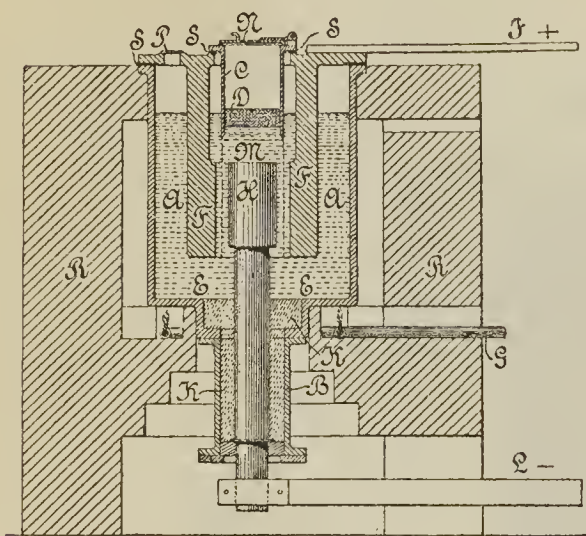
Letzter (J. 1888 u. 1889) reducirte Aetznatron mit Kohle; auch dieses Verfahren wurde wieder aufgegeben.

Die elektrolytische Gewinnung von Natrium¹⁾. Bei der Elektrolyse von Natrium wird nach Grabau (J. 1888 u. 1890) die Zerstörung der Polzellen verhindert, dass man von dem unteren Rand der glockenförmigen Polzelle aus einen Draht bis über den Stand der Schmelze führt, so dass eine elektrisch leitende Verbindung zwischen der im Innern und ausserhalb der Polzelle befindlichen Masse besteht, die die untere Oeffnung der Zelle, aber nicht durch die Wand derselben hindurch finden kann (J. 1891, 229). Der Apparat arbeitete im kleinen Maassstabe, erwies sich aber für den Grossbetrieb völlig unbrauchbar.

¹⁾ 1883, 1305; 1884, 1316; 1889, 286; 1891, 228.

Natrium und Kalium erhält H. J. Castner (J. 1891) durch Elektrolyse von Aetzalkalien bei möglichst niedriger Temperatur. Der eiserne Kessel *A* ist so in das Mauerwerk *R* eingebaut, dass die durch die Gasbrenner *G* erzeugte Wärme gut vertheilt werden kann. Der Kessel *A* ist mit einem oder mehreren Anoden

Fig. 298.



versehen, welche die negativen Elektroden umschliessen und nach oben in den Kessel *A* ragen. Unmittelbar über dieser Kathode ist ein kleinerer Kessel *C* aufgehängt, der an seinem oberen Ende mit einem Deckel *N* versehen ist, während an den unteren Kanten eine Gaze *M* aus Eisenblech festigt ist, welche nach Anbringung des Kessels *C* in seiner Lage die Kathode umschliesst. Die positiven Elektroden *F* werden aus solchem Eisenblech hergestellt, welches der corrodirenden Wirkung der entwickelten Gase widersteht; dieselben *F* bilden entweder einen Theil des Bodens des Kessels *A* oder können an denselben befestigt sein und erhalten eine derartige Lage, dass, wenn der Deckel eingestellt ist, die Elektroden eine passende Entfernung von der Kathode haben und dieselbe umschliessen. Elektrische Verbindung wird zwischen den Anoden und dem positiven Pol der Dynamo durch die Verbindung *J* erzielt und durch die Verbindung *L* der negative Pol an *H* angeschlossen. Der Deckel ist mit einer Oefnung für den Austritt von Gasen versehen, welche durch die Elektrolyse erzeugt werden; diese Oefnung dient auch zur Einführung eines Thermometers. Die Stelle der Oefnung ist durch Asbest isolirt.

Wenn ein elektrischer Strom durch das geschmolzene Aetzalkali *E* geführt wird, so wird das in dem Aetzalkali enthaltene Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, wobei Wasserstoff oder ein Gemisch von Sauerstoff und Wasser an dem positiven Pol abgegeben wird, während das Alkalimetall und Wasserstoff oder das Alkalimetall allein an dem negativen Pol an der Kathode werden. In dem Apparat steigt das Alkalimetall zusammen mit dem Wasserstoff von der negativen Elektrode hoch und gelangt in den Behälter *C*, wobei der Wasserstoff um die Gaze des Deckels *N* herum austritt, während die Menge des geschmolzenen Metalles dauernd in *C* bleibt. Von Zeit zu Zeit wird dieses angesammelte Metall *D* mittels eines grossen, mit feiner Gaze versehenen Löffels entfernt. Die Löcher lassen das geschmolzene Aetzalkali austreten, während das Metall in dem Löffel verbleibt. Dem Bad wird von Zeit zu Zeit Aetzalkali zugesetzt, um das entfernte Metall zu ersetzen. — Die Kathode kann in dem Ansatz *B* mittels geschmolzenen Aetzalkalis *K* entsprechend befestigt werden, welches vor dem Anfangen des Processes abgelassen wird. Um eine entsprechende Ausbeute an Alkalimetall für den angewendeten Strom zu sichern, ist es nothwendig, dass die Temperatur des Elektrolytes nicht über 250° C. entsprechenden Schmelzpunkte des angewendeten Aetzalkalis steigen gelassen wird, d. h. bei der Handlung von Aetznatron, welches einen Schmelzpunkt von etwa 310° hat, sollte für das Aetzalkali die Temperatur unter 330° erhalten werden. Dasselbe ist für das Aetzkali oder eine Hydrate beider zu beobachten, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt als das Aetznatron allein hat. Das Verfahren hat sich bewährt.

Nach Rathenau (J. 1898) enthält das Gefäss *G* (Fig. 299) das zu zerschmelzende Alkali. In dieses taucht die positive Elektrode *P*, aus Kobalt oder dgl. ein, während in genügendem Abstände die Berührungselektroden *N* angeordnet sind. Das Metall entsteht an der Oberfläche und kommt mit dem an der Kathode entwickelten Sauerstoff oder Halogen nicht in Berührung. Es empfiehlt sich, die Berührungsflächen nicht stärker zu belasten als etwa mit 10 Amp. Man kann den Berührungselektroden mannigfache Gestalt geben, z. B. die in der Abbildung dargestellte, welche sich für die Gewinnung von Natrium gut eignen soll.

s einem Schuh *S*, der aus Schmiedeeisen gefertigt und nach unten schwach gearbeitet ist. Derselbe ist an einem federnd elastischen Kupferband *B* befestigt, welches gestattet, die Elektrode seitlich abzubiegen und so von der Oberfläche des Schmelzgefäßes abzuheben. Nach oben ist das Band mit einer Klemmvorrichtung *K* versehen, durch welche es verschiebbar an die gemeinschaftliche Sammelschiene angeschlossen werden kann.

ter und Muspratt (J. 1895) wollen zur Zerlegung von Natriumhydrat ein eisernes Schmelzgefäß verwenden, mit flüssigem Blei als Kathode im unteren

Fig. 299.

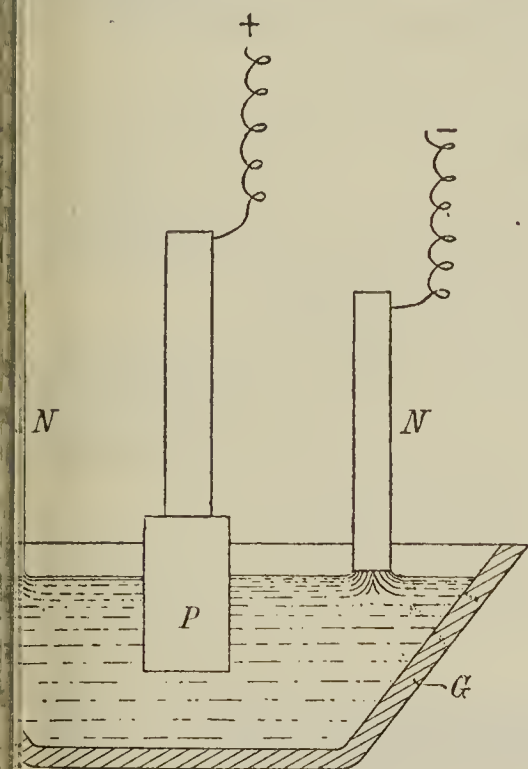


Fig. 300.

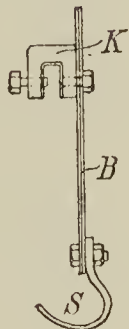
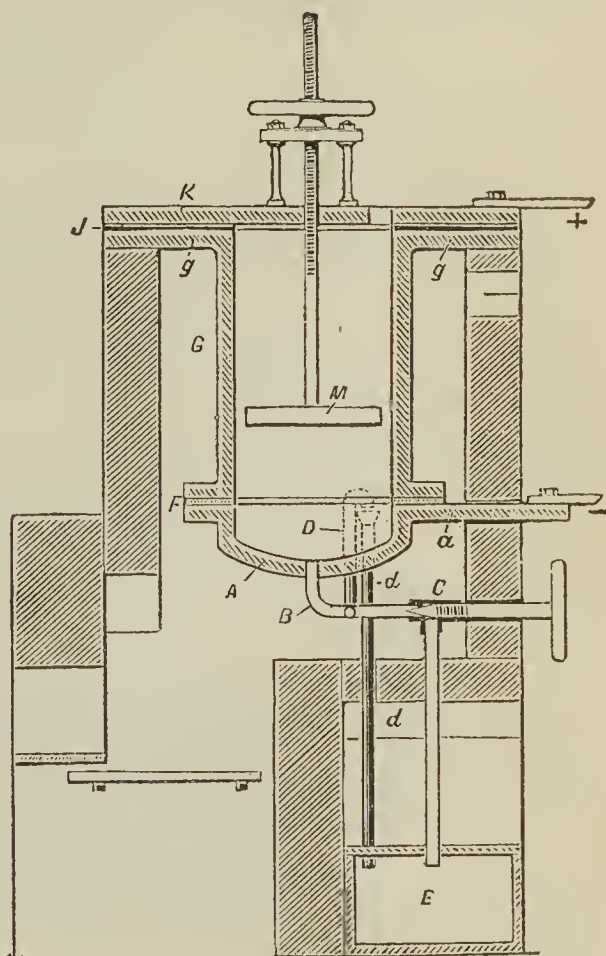


Fig. 301.



(Fig. 301). Getrennt durch eine Isolationslage (Asbest, Kalk u. dgl.) ist der Bleibehälter mit den zylindrischen Theilen *G* verbunden. Auch ist die Anode *M* durch den Deckel *K* auf den Flansch *g* aufgelegt. Für den Ablauf der Legirung und die Abfuhr der Bleischicht sind die Rohre *B*, *D* und *d* vorgesehen. *B* kann bei *C* durch einen Ventilschraubenschlüssel geschlossen werden. Zur Aufnahme der fertigen Legirung und des Ueberflusses ist der Behälter *E* vorgesehen. Die Anode ist durch den Deckel, die Kathode durch den Boden mit der Leitung verbunden.

ter (J. 1895) verwendet ebenfalls geschmolzenes Blei oder Zinn als Kathode (vgl. Aetznatron).

ling (J. 1895) will Natriumnitrat zerlegen. Wie weit sich diese Vorrichtung für den Fabrikbetrieb eignen, steht dahin.

Natrium ist ein wichtiges Reductionsmittel, besonders für verschiedene organische Ver-

Siedepunkt von Kalium ist nach Perman 667°, der des Natriums 742° (vgl. S. 346).

Herstellung von Lithium. Nach Guntz (J. 1898) schmilzt ein Gemenge gleicher Theile von KCl und LiCl bei 380°, das Gemisch $2 \text{ KCl} + \text{LiCl}$ schmilzt bei gegen 350° und das Gemisch aus gleichen Theilen beider Chloride schmilzt bei 450°. Letzteres Gemisch eignet sich am besten für die Elektrolyse, weil durch die Zersetzung des Chlorlithiums der Schmelzpunkt beständig sinkt, während er bei der Elektrolyse des Gemisches äquivalenter Salz mengen steigt. Im Laboratoriumsversuch erwärmt man 200 bis 300 g in einem Porzellantiegel durch einen Bunsenbrenner. Als Anode benutzt man einen Kohlenstab von 8 mm Durchmesser, als Kathode einen Eisendraht von 4 mm Durchmesser, der sich in einem Glasrohr von 20 mm Durch-

messer befindet. Die Abscheidung des Metalles erfolgt bei Anwendung eines Stromes von 20 Volt und 10 Ampère sehr rasch. Für Darstellung grösserer Mengen Lithium verwendet man ein Porzellangefäss von 10 cm Höhe, in dem man 2 k des Chloridgemisches schmilzt. Als Kathode dient ein Eisenstab von 15 mm Dicke, welcher sich in einem Porzellanrohr von 15 cm Durchmesser befindet. Als Anode muss man die durch elektrische Erhitzung in Graphit oder Kohle benutzen, da nur sie längere Zeit der Einwirkung des Chlors widersteht. Man legt drei Stäbe als Anode an. Unter diesen Bedingungen kann man mit einem Strom von 12 Volt und 60 bis 80 Ampère die Masse ohne äussere Wärme im Fluss erhalten und in etwa 25 g Lithium gewinnen. Man unterbricht den Strom, verschliesst die untere Öffnung des Porzellanrohrs mit einem Eisenlöffel und hebt das Rohr mit dem darin enthaltenen Lithium aus dem Bade. Nach einigen Augenblicken erstarrt das Chloridgemisch, und man erhält das Lithium, indem man es ausfliessen lässt, sofort in reinem Zustande. Für die technische Darstellung von Lithium würde sich das Verfahren von Castner für Natrium (S. 340) eignen.

Aluminium.

Aluminium gehört als Thonerde und als Silicat zu den verbreitetsten Stoffen der Erdoberfläche; das Metall wurde zuerst im J. 1827 von Wöhler in reiner Form durch Reduction von Chloraluminium mittels Kalium dargestellt.

Gewinnung¹⁾. Das Aluminium wurde bis 1880 nur durch Zersetzung von Chloraluminiumnatrium mittels Natrium dargestellt. Das Chloraluminiumnatrium wird hergestellt, indem ein Gemenge von Thonerde, mit Kochsalz und mit Theer in einer Retorte bei gelindem Glühen mit Chlor behandelt wird:



das Chloraluminium verflüchtigt sich als Chloraluminiumnatrium und wird in einer Fayence ausgekleideten Kammer verdichtet. Aus dem Chloraluminiumnatrium wird das Aluminium dadurch ausgeschieden, dass man es auf der Sohle eines Eisentiegels mit Natrium zusammenbringt, wobei freies Aluminium und eine aus Chloraluminiumnatrium und überschüssigem Chlornatrium bestehende Salzmasse sich bildet, welche metallische Aluminium umschliesst.

Castner²⁾ reducirte Aluminiumnatriumchlorid mit Natrium (s. S. 339). In der Fabrik von Oldbury dienten zur Herstellung des Aluminiumnatriumchlorids 12 mit Retortenfeuerungen versehene, 6,5 m hohe, 10 m lange und 5 m breite Oefen. Jeder Ofen enthielt 5 Retorten; die 60 Retorten lieferten täglich 2700 k Doppelchlorid. Der Herd der Oefen diente zur Reduction des Doppelchlorids durch Natrium, hatte eine längliche Form. Man leitete das Gas auf 1000° und führte durch einen Trichter 12,5 k Natrium, 40 k Doppelchlorid und Kryolith als Flussmittel ein. Die Schlacke wurde in Zwischenräumen von 1¼ Stunden abgezogen und die gebildeten 4 k Aluminium durch eine Oeffnung im Boden entfernt.

Diese Fabrik war auf eine wöchentliche Production von 1,5 t Aluminium eingerichtet. Folgt sich der Rohstoffverbrauch für 1000 k Aluminium wie folgt:

Natrium	2870 k
Doppelchlorid (Na ₃ AlCl ₆)	10200 „
Kryolith	3700 „
Kohlen	8 t

Zur Herstellung von 2870 k Natrium waren erforderlich:

Aetznatron	20000 k
Carbid aus 5460 k Pech und 460 k Eisenspäne	3200 „
Gussstahl-Tiegel	2,5 t
Kohlen	75 t

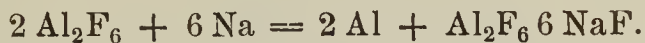
Zur Herstellung von 10 200 k Doppelchlorid waren erforderlich:

1) Vgl. J. 1880, 1; 1883, 152 u. 1305; 1884, 157 u. 1319; 1885, 100; 1887, 373.
2) J. 1887, 459; 1888, 313; 1890, 353; 1891, 215.

Salz (NaCl)	3700 k
Thonerdehydrat	5000 „
Chlor	7000 „
Kohlen	180 t

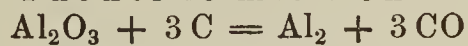
otto¹⁾ zersetzte Kryolith mit Natrium. In der Fabrik der Alliance Aluminium send bei Newcastle wurde der Kryolith mit geeignetem Flussmittel (meist Kochsalz) in einem Ofen auf siliciumfreier Herdsohle geschmolzen, alsdann in ein eisernes convertergefäß abgestochen. In das heissflüssige Bad wurde nun das metallische Natrium in Portionen von 5 bis 7 k eingetragen und untergetaucht. In wenig Minuten war die Reaction beendet; der Converter wurde in eine kegelförmige gusseiserne Schlackenform entleert, und es fand sich das Metall nach dem Erkalten in einem Regulus vorfand. Das Verfahren ist jetzt aufgegeben.

abau²⁾ reducirte Fluoraluminium mit Natrium:



In diesem Mischungsverhältniss muss das Fluoraluminium auf etwa 600° vorgewärmt werden, wenn dasselbe auf geschmolzenes Natrium geschüttet wird, die Reaction ohne Erwärmung eintritt. Das Verfahren ist nicht aus dem Versuchsstadium heraus-

gelassen. Die Reduction von Thonerde mit Kohle würde sehr viel chemische Arbeit erfordern:

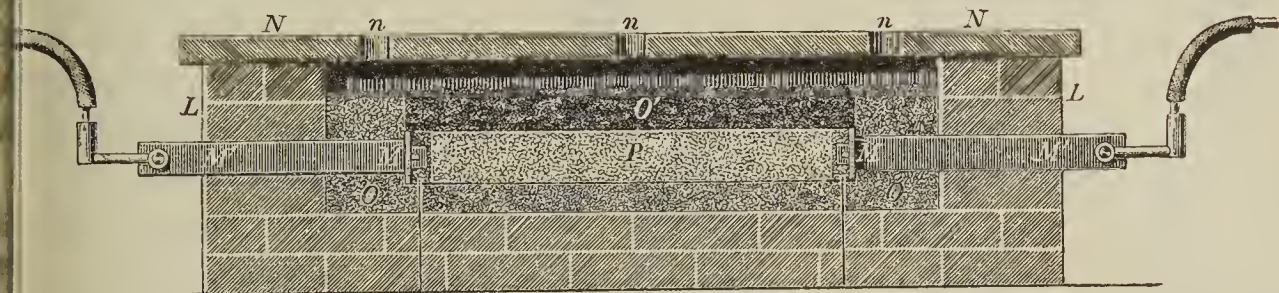


$$- 3920 \text{ hw} \quad + 870 \text{ hw} = - 3050 \text{ hw},$$

es hat aber keine Aussicht auf praktischen Erfolg, wenn nicht Elektrizität zu Hilfe gerufen wird.

Cowles³⁾ wird ein Ofen *L* (Fig. 302) verwendet, dessen eiserner Deckel mit Ventilen *n* für das entwickelte Kohlenoxyd hat. Auf dem Boden wird eine Schicht aus gepulverter und mit Kalkmilch getränkter Kohle handhoch ausgebreitet,

Fig. 302.



kommt das zu reducirende Gemisch *P*, gebrochener Corund gemischt mit Holzkohle, auch Lichtkohle und die erforderliche Menge Kupfer in kleinen Portionen. Mit Hilfe einer Schablone, eines rechteckigen Blechrahmens wird es erreicht, dass in der Mitte die gröberen Stoffe liegen. Die Elektroden *MM'* dienen zur Erzeugung eines grossen Lichtbogens. Es sind Kohlenklötze, 7,5 cm ungefähr in ihrem Querschnitt bei 75 cm Länge. Der Ofen selbst hat eine Länge von 0,3 m. Höhe und Breite von 0,3 m. Nach dieser Beschickung mit Erz wird wieder Erz aufgestreut, zunächst zwischen Herdwand und Blechrahmen, dann nach Entfernung, über das Ganze als deckende Schicht *O'*. Nun wird der Ofen mit Deckel geschlossen und der Strom durchgeleitet. Die verwendete Maschine lieferte 125 Pf. bei 907 Umdrehungen 1575 Ampère und 47 Volt. Damit kein Schaden erfolgt, müssen Anfangs grosse Widerstände eingeschaltet werden. Nach Ende der Reduction ist die Aluminiumbronze am Boden des Ofens. Sie enthält 15 bis 35 Proc. Aluminium. Das Verfahren ist wieder aufgegeben.

1888, 303 u. 317; 1889, 272.

1888, 299 u. 312; 1889, 275 u. 299; 1893, 293.

1886, 161; 1887, 379; 1888, 310; 1889, 300; 1891, 220; fernere Schmelzöfen: 1893; 1895, 204.

Die Herstellung von Aluminium durch Elektrolyse von Chloraluminium¹⁾ kann nicht mehr in Frage kommen. Ferner schlug zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium Grabau (J. 1892) Fluoraluminium vor, Bucherer (J. 1892), Pichler (J. 1892, 1895 u. 1897), die Aluminiumgesellschaft (J. 1893, 292), Gruy (J. 1894), Jaennigen (J. 1895) Schwefelaluminium, Gooch (J. 1895) Chloraluminium, Kryolith.

Das Heroult'sche Verfahren wurde von 1888 bis 1893 in Frankreich in Grenoble in folgender Weise ausgeführt. Zwei 300pferd. Turbinen treiben 4 Elektromaschinen von je 6000 Ampère und 15 Volt. Zur Darstellung von Aluminium wird ein mit Holzkohle ausgefütterter Tiegel benutzt, in dessen Boden eine Metallanode negative Elektrode angebracht ist. Die positive Elektrode besteht aus einem Kohlenblock (Fig. 303). Zur Einleitung der Elektrolyse wird etwas Kryolith in den Tiegel gebracht und wenn dieses geschmolzen und die Elektrolyse angefangen hat, nach und nach zugefügt. Das sich auf dem Boden ansammelnde Metall wird nach 24 Stunden abgelassen. Dasselbe hält zwischen 97,5 bis 99 Proc. Aluminium. Auf 1000 Pferdekraft und Stunde sollen 16 g Aluminium gewonnen werden. — Zur Herstellung von Ferroaluminium und Aluminiumbronze besteht die bewegliche Kathode *C* (Fig. 304) aus einer Reihe von durch Kupferbänder zusammengefügten Kohlenplatten, welche einen Kohlenblock von 1 m Länge und $\frac{1}{4}$ qm Querschnitt bilden. Der Block ist in einem Schmelztiegel aus Graphit oder Kupfer, welcher mit Thonerde und nach in eine Aluminiumlegierung umgewandelt wird. Die Oeffnung *O* ist zur Einföhrung der Thonerde des zu legierenden Metalls. Bei *T* ist ein Kohlenstück eingesetzt, welches die Oeffnung verschließt, welche die Legierung zum Schlusse der Operation abgelassen werden kann. Bei den Arbeiten geht das Metall von der Elektrode am Boden des Tiegels

Fig. 303.

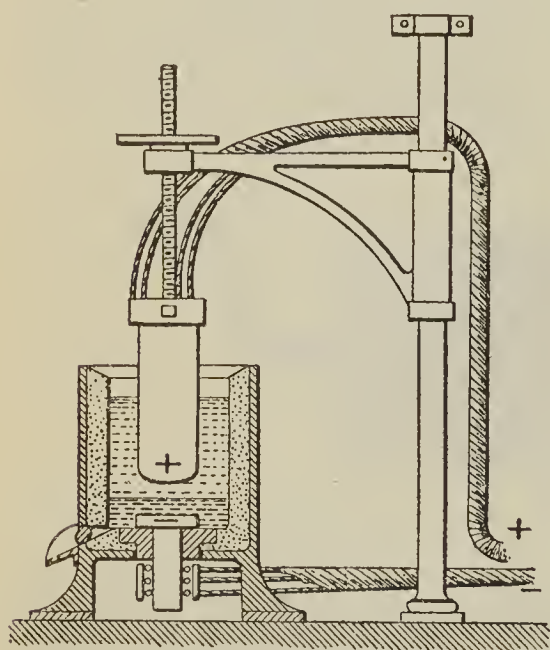
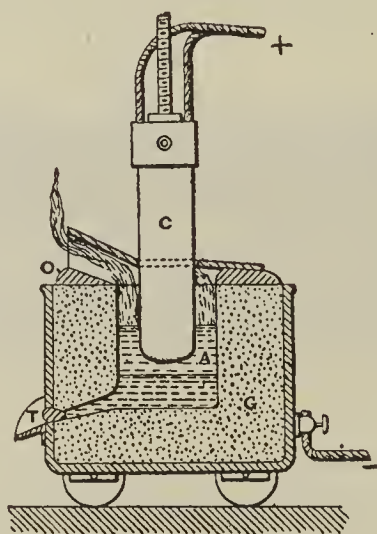


Fig. 304.



lagerten Eisen oder Kupfer. Hierbei muss er eine Lage Thonerde durchgehen, welche in Folge ihres erheblichen Widerstandes flüssig wird. Das Aluminium einigt sich mit dem Kupfer und Eisen, welches die Kathode bildet, während der gewordene Sauerstoff sich bei *C* abscheidet und die Anode verbrennt. — Im Jahr 1897 wurde die Fabrik nach La Praz in Savoyen verlegt (J. 1897, 392).

Die schweizerische metallurgische Gesellschaft in Neuchâtel hat das Verfahren von Heroult in folgender Weise abgeändert²⁾. Der Apparat hat den positiven Pol ein Bündel *B* (Fig. 305 und 306) aus Kohlenplatten *b*, während das Metall am Boden oder Grund eines Kohlentiegels *A* den negativen Pol bildet.

1) J. 1881, 70; 1882, 120; 1884, 158; 1887, 376. Die Bremer sogen. „Aluminiumgesellschaft“ stellten eine Zeit lang Aluminium mit Hilfe von Magnesium her. Dass das Grabau'sche Aluminiumpatent gar nicht ausführbar ist, hat Verf. schon früher gezeigt; die abweichenden Angaben in Stölzel's Metallurgie sind unrichtig. (Vgl. J. 1884, 1320; 1886, 163; 1889, 284 Note.)

2) J. 1889, 280; 1890, 348 u. 355.

Der Tiegel *A* hat einen den ununterbrochenen Betrieb ermöglichenden Auslass. Ein auf dem Boden isolirt aufliegender, oben offener Kasten *a* aus Eisen wird mit einer starken Ausfütterung *A* von Kohlenplatten versehen, welche unter sich durch Graphitkitt verbunden sind.

Von B. Theer, Zuckerfabrik, für Fruchtzucker. Der Kasten *a* soll auch gut isolirt sein; will man eine größere Leitungsfähigkeit, so werden die inneren Wände durch innigste Graphitpulver ausgefüllt. Die äusseren Wände mit der Isolierung des Kastens, so dass der Kasten um den Tiegel *A* herum herumgeführt wird durch das Erdreich in innigste Berührung mit der Kohle zu erzielen.

Fig. 305.

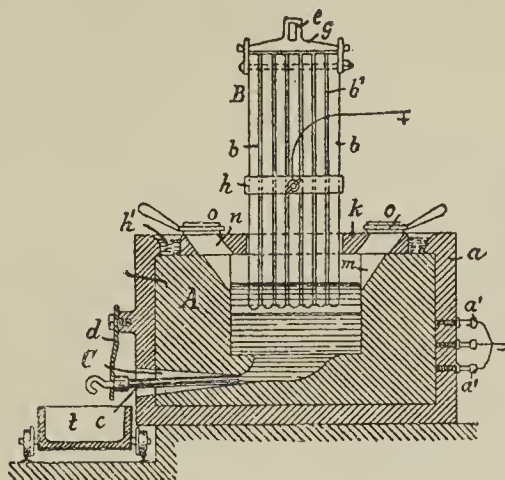
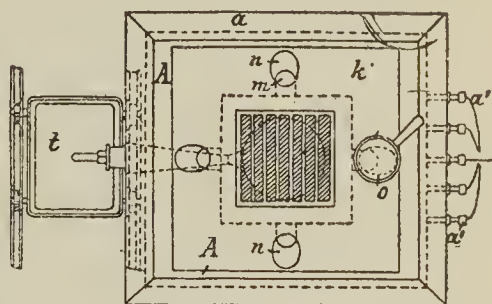


Fig. 306.



Im Kasten *a* sind, dem negativen Leitungskabel zugeführt, eine Anzahl Stifte *a*¹ aus Kupfer, welche den elektrischen Strom nach dem Tiegel *A* führen. Der Boden hat an seiner tiefsten Stelle einen seitlichen Auslass, welcher mit einem Kohlenstab *c* geschlossen werden kann. In *A* hinein ist eine positive Elektrode *B*, deren einzelne Kohlenplatten *b* auf einander gelegt sind, so dass nicht ausgeschlossen, die Anordnung so zu treffen, dass die Kohlenplatten *b* in Zwischenräumen versehen sind, die mit einem leitenden Metall, wie z. B. Kupfer, oder weicher Kohle ausgefüllt sein können. Am oberen Ende sind die Kohlenplatten zusammengefasst durch das Rahmenstück *g*, dessen Oese *e* zum Einhängen in eine Leuchte dient, mittels welcher das Kohlenbündel *B* höher oder tiefer gestellt werden kann. Das umschliessende Rahmenstück *h* ist mit den nöthigen Klemmvorrichtungen, Schrauben u. dgl., zur Befestigung des $+$ Kabels versehen. — Mit Ausnahme der Bewegung des Kohlenbündels nöthigen Spielraumes wird die Oeffnung der Graphitplatten *k* überdeckt, worin einige Füllöffnungen *n* angebracht sind. Entlang diesen Oeffnungen finden sich an den Seitenwänden nöthigenfalls auch die Kanäle *m*. Diese Kanäle *m* dienen auch für die Ableitung der sich entwickelnden Gase. Die beweglichen Platten *o* dienen zum Zudecken der Löcher *n*. Unter der Graphitplatte *k* und dem Rande des Kastens *a* ist eine Ausfütterung *k*¹ von Graphitpulver.

Man bringt zuerst Kupfer in zerkleinertem Zustand in den Behälter *A*; das Kohlenbündel *B* wird auf dem Kupfer entgegengebracht, der Strom geht durch das Kupfer und bringt dasselbe zum Schmelzen. Sobald das als negativer Pol dienende Bad aus flüssigem Kupfer vorhanden ist, lässt man auch Thonerde ein und hebt das Bündel *B* noch etwas höher. Nun geht der Strom durch die Thonerde, welche schmilzt und sich zersetzt. Der Sauerstoff geht an die Kohle *b*, verflüchtigt sich, so dass Kohlenoxyd entweicht; das Aluminium geht ans Kupfer, so dass Aluminiumbronze erzeugt wird. Man füllt nun nach dem Fortschreiten der elektrolytischen Metallbildung weiter nach, sowohl mit Kupfer als mit Thonerde. Zum Ablassen der angesammelten Aluminiumbronze wird die mit Kohle ausgefütterte Form *t* unter das Stichloch gebracht, der Anschluss des Kohlenstabes *c* aufgehoben. Wenn diese Form gefüllt ist, wird der Kohlenstab wieder zurückgelassen. Der elektrolytische Scheidungsprozess nimmt seinen Fortgang, das Kohlenbündel wird wieder tief gestellt und das Einfüllen von Kupfer und Thonerde fortgesetzt. Die sich als vortheilhaft erweisende, zur Verwendung kommende Stromstärke beträgt 6000 Amp. bei einer Spannung von 12 bis 15 Volt.

In Neuhausen wurde dieses Verfahren in folgender Weise ausgeführt. Eine 300pferd. Maschine trieb zwei Dynamomaschinen von je 6000 Amp. und 16 Volt. Der Strom wurde durch eine Drahtseile zu dem Tiegelschmelzofen geleitet. Die Arbeit begann mit dem Einsetzen von

Kupferbrocken, welche durch Einhängen des Kohlenbündels geschmolzen wurden; Thonerde in den Tiegel, welche sich zersetzte. Aluminium schmilzt in das Kupfer. Maassgabe der fortschreitenden Metallgewinnung wurde der Tiegel nach Bedarf mit Thonerde beschickt.

Auch dieses Verfahren wurde wieder aufgegeben und der Betrieb aluminium eingerichtet, dem Vernehen nach unter Verwendung einer Metallanode im Tiegelboden (wie in Fig. 303 S. 344) und der von Kiliari (J. 1890, 346) angegebenen beweglichen Kohlenkathode. Der bei der Elektrolyse der geschmolzenen Thonerde an der Kohle frei werdende Sauerstoff verbrennt diese zu Kohlenoxyd.

Die British Aluminium Company in Foyers hat 5 Turbinen unter Verwendung von je 700 elektr. Pf. bez. 8000 Amp. Der Heroult'sche Ofen ist ein ausgekleideter Eisenkasten, welcher die Kathode bildet; die Anode bildet Kohlenstäbe. Die Anodenstromdichte beträgt 5 Amp. auf 1 qm. Das geschmolzene Kryolith wird in dem Maasse, als Aluminium ausgeschieden wird, während mit Thonerde gespeist. — Die Temperatur beträgt 750 bis 800°C, Spannung 8 bis 5 Volt, die Stromdichte 8000 Amp. für 1 Zelle. Die Anode liefert 1 k Metall auf 25 elektr. Pf.-Stunden. (J. 1897, 389; 1898, 275.)

Die Pittsburg Reduction Comp. arbeitet nach dem Verfahren von Heroult, nach welchem Aluminiumdoppelfluoride, Al_2F_6 , $6\text{NaF} + \text{Al}_2\text{F}_6 + \text{CaF}_2$, und Thonerde elektrolytisch zerlegt werden. Im Schmelzraume stehen große eckige Schmelzkessel aus Kesselblech mit einem starken Futter aus harter Kohle, welches als Kathode dient. Eine schwere Kupferstange führt über den positiven Strom zu, an welcher mittels Schraubenklammern aus Gusseisen je 2 Kupferstäbe herabhängen, an deren unterem Ende schwere Kohlenanoden positive Elektroden in die Schmelze eintauchen. Das Ganze steht auf Ziegeln, durch die umspülende Luft den Boden vor Ueberhitzung zu schützen. An der Kathode angebrachte Kästen enthalten Voltmeter, welche das Anwachsen des im Kessel gebirten Potentials anzeigen, und damit dem Arbeiter zum Nachsetzen neuer Anoden das Zeichen geben. Das Schmelzbad ist mit einer Decke von Kohlenstaub bedeckt. Der Kesselbauch enthält einen Sumpf zur Ansammlung des geschmolzenen Aluminiums, welches in Löffel abgestochen wird.

Die im Bade vereinigten Bestandtheile und deren zur Zerlegung erforderliche Potentiale sind folgende:

Thonerde	2,8 Volts
Aluminiumfluorid	4,0 „
Natriumfluorid	4,7 „

Die Arbeit des Stromes ist bei nicht zu hoher Spannung lediglich auf die Zerlegung der Thonerde, so lange solche im Bade in hinreichendem Betrage vorhanden, gerichtet; die Kohlenanode verbindet sich mit den Kohlenanoden zu Kohlensäure. — Angenommen, dass ein Kessel durchschnittlich 6 Volts verbraucht, so gibt ein Strom von 1 Amp. durch ein Potential von 6 Volt bewegt, 6 Watts elektrischer Arbeit, welcher 7 g Aluminium in 24 Stunden abscheidet.

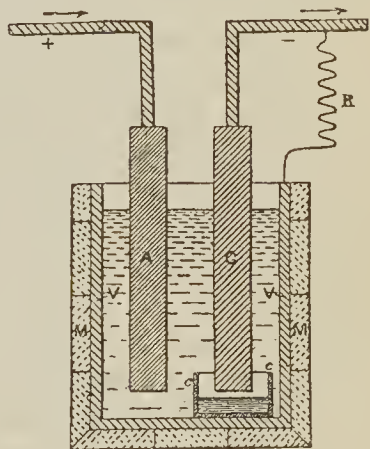
Die Fabrik zu New Kensington bei Pittsburg, welche mit Dampfmaschinen betrieben wird, erzielt mit 1500 Pf. täglich 900 k Aluminium. Seit Juli 1895 hat diese Gesellschaft eine neue Anlage an den Niagara-Fällen im Betriebe, welche auf den Ländereien der Niagara Company 400 m oberhalb des neuen Krafthauses gelegen ist. Der elektrische Wechselstrom von 2500 Volts und 500 Amp. (1700 elektrische Pf.) wird nach den Schmelzwerken durch eine Leitung geführt; er geht dann durch sechs stehende Transformer, welche mit einem Verlust von etwa 3 Proc. den Strom von 2500 Volts in 115 Volts umwandeln, bei gleichbleibender Vermehrung der Ampères. Die Ströme eines jeden Paares dieser Ströme werden in drehende Transformer, jeder von 500 Pf., geleitet, deren jeder den Wechselstrom von 115 Volts auf 3600 Amp. in einen Gleichstrom von 160 Volts auf 2500 Amp. mit einem geringen Verlust von 3 Proc. umwandelt. Drei dieser parallel aufgestellten Transfo-

1) J. 1891, 218; 1894, 252 u. 358; 1896, 195; 1897, 390.

n von 7500 Amp., welcher auf schweren Kupferstangen von 51,6 qc zu dem Schmelz-
 itet wird; hier läuft der Strom durch eine Reihe von 30 Kesseln, mit welchen ein
 usbringen von etwa 1 t Aluminium im Tag erzielt wird. Man beabsichtigt jedoch die
 erweitern in der Weise, dass jeder der drehenden 500pferd. Transformer zu 800 Pf.
 wird und ein fünfter von gleicher Leistung hinzugefügt wird. Hierdurch wird die
 oppelt und die unbesetzte Hälfte des Schmelzraumes wird mit einem zweifachen Satze
 in ausgerüstet werden. Die Leistung der so vergrößerten Anlage wird dann 2,5 t
 n im Tag betragen. — Dieselbe Gesellschaft baute ferner ein Werk auf dem Gebiete der
 Power Company am Niagara mit sechs grossen Dynamos von je 750 Pf. Die Leistung
 age soll nahezu 2,2 t Aluminium täglich betragen. — Die Erzeugung der im Betriebe
 n Anlagen der Pittsburgh Reduction Company beträgt täglich gegen 5000 k oder 1500 t

n Minet (J. 1898) ist der Elektrolyt aus 66 Th. Chlornatrium und 30 Th.
 natriumfluorid bei 800° genügend dünnflüssig für die Elektrolyse. Die
 ist 7,5 Volt, wovon 3 Volt für die Zersetzung verbraucht werden, während
 an elektrischer Energie = 24,5 Secunden-Pf. dazu dienen, die 80 k be-
 Masse des Elektrolyten flüssig zu erhalten. Wendet man Ströme von mehr
 Amp. an, so kann man den Verbrauch an elektrischer Energie zur Heizung
 s verringern. Er kann aber nicht kleiner als 50 Proc. der Gesamtenergie
 werden. Da von den im Bade enthaltenen Stoffen das Aluminiumfluorid den
 Zersetzungspunkt hat, wird dieses zunächst durch den Strom zersetzt. Das
 gewordene Fluor gibt mit der während der Elektrolyse zugesetzten Thonerde
 nium und Sauerstoff. Man erhält 65 Proc. der theoretischen Stromausbeute
 nium und gewinnt mit einer elektr. Pf.-Stunde 25 g
 m. Das Elektrolysirgefäss besteht aus Metall; da
 Einwirkung des geschmolzenen Fluorids nicht wider-
 ird, leitet man von der Kathode durch einen geeig-
 derstand etwa $\frac{1}{100}$ des Stromes an das Elektrolysir-
 Dadurch bedeckt sich dieses im Innern mit einer sehr
 chicht von Aluminium, welche das Gefäss gegen die
 ng des Bades schützt (Fig. 307). Die Elektroden
 aus Kohle, das an der Kathode C abgeschiedene Alu-
 iesst in den Tiegel c.

Fig. 307.



der Elektrolyse zeigen zwei Elektroden aus gleichem Stoff,
 atin oder Kohle, keine merkliche Potentialdifferenz. Kohle,
 in einem anderen Bade als Elektrode gedient hat, zeigt
 ge Potentialdifferenz gegen frische Kohle, die schnell ver-
 , wenn man beide Kohlen durch einen Widerstand verbindet. Dagegen gibt geschmolzenes
 a gegen Kohle einen beständigen Strom von 1,5 bis 1,95 Volt. Wenn man mit sehr
 lektromotorischen Kräften zwischen Kohlelektroden elektrolysiert, erhält man bei
 en von 0,0067 bis 0,128 Volt Ströme von 0,0021 bis 0,0425 Amp. und Stromdichten
 005 bis 0,0000100 Amp./qc; die Stromstärke ist der Spannung nahezu proportional,
 $E = 3,10 \cdot J$. Bei Spannungen von 0,32 bis 1,20 Volt und Stromstärken von 0,05 bis
 t die Stromstärke nicht mehr der Spannung proportional, sondern wächst schneller als
 gilt auch bei Spannungen von 1,59 bis 4,30 Volt, bei denen die Stromstärke von 11 bis
 steigt. Man kann in diesen Intervallen die Abhängigkeit der Spannung von der Strom-
 ch die Gleichung $E = a + 0,024 J$ ausdrücken, wo 0,024 der Widerstand des Bades
 Werthe besitzt, die mit der Stromstärke von 1,33 bis 2,30 steigen. Das Verfahren,
 890 bis 1894 in St. Michel durch Bernard Brothers in Paris ausgeführt wurde,
 es nach 1894 durch den Hallprocess ersetzt wurde, wird jetzt im kleinen Maassstabe
 urcharbeitung daselbst weitergeführt.

elektrolytische Herstellung von Aluminium aus wässrigen Lösungen ist aus-

Rürup (J. 1897) wird das Schwinden des gegossenen Aluminiums bedeutend vermindert, wenn man dem im Graphittiegel geschmolzenen Metalle nach dem Herausnehmen des Tiegels aus dem Ofen auf 20 k geschmolzenes Metall etwa 20 g Phosphor zusetzt. Das so behandelte Aluminium liess sich aber weder schmieden, noch walzen, es brach vielmehr sowohl in der Kälte wie in der Wärme kurz ab; das „Sacken“ hatte sich hierbei aber gänzlich eingestellt; das Metall war an und für sich tadellos und liess sich sehr gut poliren. — Aluminium, welches man walzen oder zu Draht ausziehen will, erhält man, wenn man das Metall bei nicht zu hoher Temperatur im Eisentiegel einschmilzt, den Tiegel einen Augenblick stehen lässt und die Oberfläche des Bades giesst, wodurch letztere spiegelblank wird. Nachdem das Metall abgelaufen ist, giesst man in die Form (stehende vorgewärmte Eisenform) langsam, in dünnem Strahl, das beim Erstarren des Metalls, wenn es anfangt zu „sacken“ (denn dieser Uebelstand ist nicht zu vermeiden), nachgegossen wurde. Die auf diese Weise hergestellten Blöcke lassen sich stets ausgezeichnet walzen und schmieden, sowie zu Draht ausziehen.

Aluminiummischungen werden Legierungen von Aluminium, Zink, Zinn, Wismuth u. dgl. hergestellt (J. 1892, 213; 1893, 294; 1894, 254; 1896, 198; 1898, 281).

Überzüge¹⁾. Zur Versilberung von Aluminiumgegenständen wäscht man sie nach Reinigung in heisser Salpetersäure in nicht zu concentrirter Kalilauge von 15 bis 25° getaucht, bis Gasentwicklung eintritt. Aus dieser Lösung werden sie abgeschwenkt, aber nicht abgetrocknet, und mit der dünnen, noch anhängenden Lauge in das Silberbad als Kathode eingeführt. In gleicher Weise verfährt man mit anderen Metallen; selbstverständlich darf man das mit einer alkalischen Haut bedeckte Aluminium hierbei im Allgemeinen nicht in ein sauer reagirendes Bad einführen, weil sonst die Gasentwicklung des Alkali auf die Säure schädliche Nebenwirkung mit sich bringt. So kann also Kupfer nicht das gewöhnliche Kupfersulfatbad verwandt werden. Es empfiehlt sich, Lösungen, welche man beim Zusatz von Ammoniak zu einer Kupfersalzlösung erhält, zu verwenden, Kupferchlorid. — Die Aluminiumgegenstände von verschiedener Herkunft unterscheiden sich in Bezug auf die Dauerhaftigkeit der Ueberzüge. Es gibt Sorten, bei welchen die Versilberung nach der vorher angegebenen Behandlung noch nicht Producte gibt, welche den Anforderungen genügen. Hier führt ein in der Galvanoplastik allgemein bekanntes Hilfsmittel, die vorherige Amalgamirung, in Verbindung mit dem Kaliverfahren zum Ziel. Nach dem Waschen mit Salpetersäure wird der Aluminiumgegenstand in Kalilauge (nicht zu concentrirt) getaucht, bis Gasentwicklung eintritt. Darauf hält man ihn für einige Sekunden, nachdem er abgelaufen ist (nicht getrocknet), in eine verdünnte Quecksilbersalzlösung, z. B. 5 g Quecksilber auf 1 l Wasser. Beim Herausnehmen wird sich ein schwarzer Beschlag zeigen, der sofort abgewaschen wird. Das Aluminium kommt nun wieder in die Kalilauge, in der es jetzt eine sehr lebhafte Gasentwicklung eintritt. Zur völligen Sicherung kann man es nochmals in die Quecksilbersalzlösung bringen, wieder abwaschen und wieder in die Kalilauge tauchen.

Aus dieser herausgehoben, wird es abgeschwenkt und dann in eine Cyanidsilberlösung als Kathode eingeführt. Das so versilberte Aluminium lässt sich walzen, biegen, poliren. Auf anderer Seite wurden den Bädern verschiedene organische Stoffe zugesetzt, z. B. :

Silbernitrat	68 g
Cyankalium	68
Salmiakgeist	90
Milchzucker	9
Wasser	5,4 l

Kalten Versilberung:

Silbernitrat	68 g
Cyankalium	68
Salmiakgeist	900 cc
Brenzcatechin oder Hydrochinon	8 g
Wasser	5,4 l

Silberbad:

Natriumphosphat	45 g
Natriumsulfit	3
Chlorgold	3
Salmiakgeist	3
Cyankalium	1,5
Milchzucker	18
Wasser	5,4 l

¹⁾ 1893, 296; 1894, 255; 1895, 207; 1898, 279.

Mit diesem Bade kann heiss oder kalt plattirt werden.

Zur Verkupferung wird in Neuhausen eine Lösung von 100 g Kupfervitriol concentrirter Salpetersäure von 1,334 spec. Gewicht im Liter angewendet.

Aluminiumlegirungen¹⁾. Zinn erhöht, in Mengen von 1 bis 15 Proc. dem zugesetzt, die Festigkeit und Schärfe grosser Gussstücke, ebenso die Schärfe der Linien und vermindert das Metallschwinden. Die Legirungen sind jedoch spröder, und ob kleine Zinnmengen bei manchen Güssen vortheilhaft sind, so wendet man sie gewöhnlich nicht an, weil sie theuer und spröde sind. Bisweilen benutzt man Phosphorzinn, um die Festigkeit und Schweissbarkeit der Aluminiumlegirungen zu erhöhen. — Nickel härtet die Aluminiumverbindungen. In Mengen von 7 bis 10 Proc. Nickel und dem Reste Aluminium erhält man das beste Gussmetall zu Zwecken, wo Festigkeit mit Härte und anderen guten Schmelzeigenschaften erwünscht ist. Legirungen für Juweliere sind: 26 Th. Nickel + 8 Th. Aluminium + 10 Th. Silber + 30 Th. Aluminium + 20 Th. Zinn. — Mangan verleiht Aluminium besonders Schärfe und Härte.

Aluminium mit etwa 5 Proc. Wolfram und Kupfer legirt soll säurefest sein.

Nach Durand (J. 1897) hat eine Legirung von 2 Th. Aluminium und 1 Th. Zinn die Festigkeit, wie gutes Gusseisen, ist aber zäher; sie ist weiss gefärbt, oxydirt nicht leicht und schmilzt bei dunkler Rothglut, etwa bei 540 bis 600°, und kann daher leicht über einem Schmelzofen in einer Giesspfanne geschmolzen werden, wobei sie sehr dünnflüssig wird und enge Hohlformen ausfüllt, in welcher Beziehung sie dem Messing weit überlegen ist.

Cl. Winkler (J. 1892) zeigt, dass Speisegeräthschaften aus Aluminium vielleicht etwas, aber nicht viel stärker abnutzen, als solche aus legirtem Silber, dagegen als solche aus Neusilber.

Plagge (J. 1892) u. A. fanden, dass verschiedene Getränke, Bier, Wein und Essig auf Aluminium einwirken. Nach anderen Versuchen (J. 1892, 214) wird Aluminium nur wenig von sauren und alkalischen Flüssigkeiten, sowie Salzlösungen angegriffen und zwar bei Zimmerwärme in einem verhältnissmässig geringem Grade. Bei Siedehitze ist die Löslichkeit sehr verschieden und in manchen Fällen eine beträchtliche Grösse. Die Angreifbarkeit der Geschirre wird durch die Zeit in Folge von Veränderung der Oberfläche des Metalls häufig geringer. Mit der Zeit ist je nach der Art derselben stets ein verhältnissmässig bedeutender Materialverlust zu bemerken. Eine Schädigung der Gesundheit durch den Genuss von Speisen oder Getränken, welche in Aluminiumgeschirr gekocht oder aufbewahrt worden sind, ist bei den hierbei gewöhnlich vorkommenden Verhältnissen nicht zu erwarten.

Nach Donath (J. 1895) wird Aluminiumblech von kochendem Wasser mehr oder weniger verändert und angegriffen. Gypshaltiges Wasser wirkte gar nicht, Chloride stärker, Natriumchlorid ziemlich bedeutend auf Aluminiumblech. Es lässt sich demnach gegen die Verwendung von Aluminiumkochgeschirren vom hygienischen Standpunkte allein kein gewichtigerer Vorwand erheben, zum Mindesten keiner, der schwerwiegender wäre, wie der, der gegen die Verwendung von unzureichend emaillirten Gefässe geltend gemacht werden kann. — Versuche ergaben, dass Fette und Fettsäuren selbst bei Zutritt von Luft nahezu ohne jede Einwirkung auf Aluminium sind; das Aluminium kann in dieser Richtung als das widerstandsfähigste aller unserer gebräuchlichen Metalle angesehen werden. Das Aluminium eignet sich daher besonders zur Verfertigung von Versandgefässen für Fette und fettreiche Producte, sodann in Form von Aluminiumblech als zweckmässiges Emballagemittel für fetthaltige Nahrungsmittel und Conserven; es wird ferner ausser den bereits bekannten noch weitere Verwendungen als zweckmässiges Constructionsmaterial für manche Zwecke der Fettindustrie finden. Zum Schmelzen von Fetten und Fettsäuren, zu Leitungsröhren für solche, zu Krystallisirgefässen für Fettsäuren statt der bisherigen verzinnnten oder emaillirten Gefässe, welche, abgesehen von ihrer Schwere, noch den Nachtheil haben, das bei der geringsten Verletzung des Ueberzuges ein energischer Angriff des Eisens und deshalb Missfärbung der Fettsäuren erfolgt.

Bei der Saline in Ebensee wird Aluminium zu verschiedenen Werkzeugen und Gefässen mit gutem Erfolge verwendet, bei welchen ein möglichst geringes Gewicht und eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluss von Chlor und Säuren Hauptbedingungen sind. Die Fällgefässe, die Vorrichtungen zur Auswage des Salzes bei der Brikettirung, die Abnahme der von der Maschine ausgestossenen Salzbriketts aus Aluminium schon seit 6 Monaten ununterbrochen in Verwendung und halten sich sehr gut. Auch zu Salzschalen als Dörrbleche wurde Aluminium an Stelle der Stahlschaufeln und Eisenbleche dahier verwendet, und es zeigte sich, das Aluminium dem warmen und feuchten Salze viel besser stand als Eisen und andere Metalle. (J. 1896, 198.)

1) J. 1893, 295; 1895, 207; 1897, 267.

Herstellung einer guten Bronze schmilzt man das Kupfer vollständig nieder, Aluminium in Barren darauf und taucht es unmittelbar darauf noch mit einer Zange in flüssige Kupfer unter. Dann rührt man gut durch mit der Vorsicht, dass man den Tiegel nicht, sobald er zu roth geworden ist. Das Metall bleibt noch eine gute Viertelstunde in der Kupferflamme, dann nimmt man den Tiegel heraus, rührt nochmals mit einem durchlöchernten Eisenstiel durch und giesst zuletzt bei Orange- und Rothglut.

Farben der Bronzen mit über 20 Proc. Aluminium ist bläulichweiss, zwischen 20 und 15 Proc. beginnt der Uebergang zur gelben Farbe und bei 5 Proc. ist letztere dem Goldes täuschend ähnlich; 3 Proc. Bronze ist dem rothen Gold vergleichbar. Ein Siliciumgehalt wird die schöne Goldfarbe der Bronze bedeutend beeinträchtigt. Je höher die Farbe mehr weissgelb, in höheren Procenten sogar im Bruch grau. Für alle Fälle, bei denen die Farbe der Bronzen wirken soll, muss man siliciumarme oder -freie Kupfer verwenden. Bei 140° nehmen die Bronzen eine prachtvolle, tief goldgelbe Anlauf- und höchste Beständigkeit an. — Bronzen über 11 Proc. sind ungemein spröde und brüchig, je niedriger abwärts nehmen dieselben an Zähigkeit zu und erreichen zwischen 8 und 5 Proc. die grösste Dehnung, wie er bei keinem Metall überhaupt sonst erreicht wird.

Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation übertrifft die Aluminiumbronze alle anderen. Diese Widerstandsfähigkeit ist im Allgemeinen proportional dem Aluminium- und umgekehrt proportional dem Siliciumgehalte. Die stark siliciumhaltige Aluminiumbronze ist nicht beständig. Lässt man eine Bronze mit 3 Proc. Silicium nur offen im Zimmer liegen, so wird die frischen Bruchflächen schon nach 24 Stunden mit einer grünlichen Decke überzogen, siliciumarme Bronze unter den gleichen Verhältnissen noch nach Jahren gelbe Bruchflächen zeigen. Ebenso wenig beständig ist die Aluminiumbronze gegen Schweiss u. s. w. Besonders schönen goldfarbigen Sorten werden durch das Berühren fleckig und sind sehr schwer zu reinigen. Gegen Essig und andere organische Säuren sind die Aluminiumbronzen nicht beständig. Vorzüglich hält sich die Aluminiumbronze gegen die Sulfitlaugen der Papierfabriken. Die Widerstandsfähigkeit ist im Allgemeinen proportional dem Aluminiumgehalte. Aehnlich wie gegen Sulfitlaugen ist auch das Verhalten gegen andere Säuren, Salze u. dgl.

Anwendungen der Aluminiumbronze. Dieselbe hat in vielen Cellulose- und Papierfabriken die Phosphorbronze vollständig verdrängt. Alle Theile der Sulfitkessel (Ventile, Armaturen, Pumpenkörper u. dgl.) und der Holländer können aus Aluminiumbronze gefertigt werden. Diese Unveränderlichkeit der Aluminiumbronze in Verbindung mit ihrer Zähigkeit, Festigkeit und Härte machen dieselbe besonders verwendbar für die feinen Theile, die in Papierfabriken verwendet werden und auch überall da in Gebrauch sind, wo sie einer starken Reibung ausgesetzt sind, z. B. bei der Verarbeitung der Thomas-Schmelze. Die ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen saure Flüssigkeiten befähigt die Aluminiumbronze ferner zur Herstellung von Druckwalzen. — Wegen seiner Härte passt sich Aluminium sehr gut zu Lagern jeder Art, besonders deswegen, weil die Härte keineswegs, wie bei den harten Metallen, mit Sprödigkeit verbunden ist, desgleichen für Pulverwalzen, für Werkzeuge der Pulverfabrikation. Stahlwerkzeuge geben bekanntlich leicht Funken und sind deswegen auf den Pulverfabriken ganz ausgeschlossen. Aluminiumbronze ist viel bruchsfester als andere Bronzen und theilt mit letzteren die Eigenschaft, bei Reibung keine Funken zu geben. Auch für Hochofendüsen ist sie sehr geeignet.

Herstellung von Aluminiummessing schmilzt man das Messing wie gewöhnlich nieder und nach dem Zink die bestimmte Menge Aluminium zu. Letzteres wird als Stück (oder granulirt) mittels einer Zange untergetaucht, bis es sich gelöst hat, dann das Metall mit einem eisernen Löffel oder Stab gut durchgerührt und noch eine kurze Zeit „kochen“ gelassen, wie gewöhnlich. Man kann auch die Legirung statt mit Reinaluminium mit hochprocentigem (bis 25 Proc.) Aluminiumbronze herstellen. Diese wird einfach mit dem Kupfer niedergelegt und das Messing ganz wie gewöhnlich fertig gemacht. Je grösser der Zinkgehalt, um so höherer Aluminium darf zugesetzt werden, soll die Legirung nicht zu hart und zu spröde werden. Bei 40 Proc. Zink soll man den Aluminiumgehalt nicht über 2 Proc. steigen lassen. Je niedriger diese im Zinkgehalt hohen Legirungen nicht jene ausgezeichnete Bruchdehnung zeigen, die man bei Legirungen mit weniger Zink erhält.

Verwendung von Aluminium zur Erzielung dichter Güsse wurde bereits erwähnt. (S. 293, 296.)

Interessant ist das Verfahren von Goldschmidt (J. 1898) zur Herstellung von schwer schmelzbaren Metallen aus den Oxyden mittels Aluminium. Er verwendet zur Entzündung des Gemisches eine sog. Zündkirsche, eine durch irgend einen Reibapparat zusammengehaltene Kugel aus Aluminiumpulver und Baryumsuperoxyd. In

dieser Kugel steckt ein Stück Magnesiumband, das zunächst mit einem Streichzündstein zündet wird. Eine sehr niedrige Entzündungstemperatur hat ein Gemisch von Aluminium mit Natriumsuperoxyd, das beim Verreiben bei Gegenwart einer geringen Feuchtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur sich mit explosionsartiger Heftigkeit entzündet. Ebenso wie Aluminium wirken hier Magnesium, Zinkstaub, Antimon, Schwefelsulfid, Calciumcarbid und bekanntlich viele organische Stoffe. Das Aluminium wird in zerkleinertem Zustande angewandt werden, am besten in Form von Schmelzgries.

Die Metalledarstellung, und zwar in erster Linie die Reindarstellung von Aluminium und Mangan, geschieht in der Weise, dass Aluminium und das zu reducirende Metall gut gemischt werden. Von der Mischung wird etwas in einen Tiegel gegeben, worin entzündet. In dem Maasse, wie die Reaction fortschreitet, gibt man fort und fort von dem Gemisch zu. In Folge der grossen Reactionswärme scheidet sich das Metall in geschmolzenem Zustande aus und eine Schlacke von ebenfalls geschmolzener Erde schwimmt darüber. Das Verfahren kann ununterbrochen ausgeübt werden, wenn man zwei Abstichöffnungen anbringt, eine für das Metall und eine für die Schlacke. Da die Reaction sehr schnell vor sich geht, so kann man selbst in einem mässigen Tiegel in der Minute 1 bis 2 kg Aluminium oxydiren, wobei der Tiegelinhalt im Fluss gehalten wird, da ja lediglich feste Verbrennungsproducte entstehen, weshalb deswegen möglich, in einem ganz beschränkten Raume und in kürzester Zeit die einfachste Weise grosse Mengen Metall darzustellen. Als Tiegel kann man einen mit Magnesia ausgekleideten Thontiegel nehmen, sich aber auch einfach mit Magnesia ausgekleideter Erdlöcher von passender Grösse bedienen. — Es ist auffallend, dass auf diesem Wege unmittelbar aluminiumfreie Metalle erhält, sobald die Mischungen gewählt sind, dass ein geringer Ueberschuss an Sauerstoff vorhanden ist, wodurch das Aluminium vollständig verbrannt wird. Da das Aluminium des Handels fast frei von Kohle ist, so erhält man auch ein von dieser Verunreinigung freies Metall.

Bei den Metallen, bei denen die einheitliche regulinische Abscheidung Schwierigkeiten bietet, bewirkt man leichter ihre Darstellung in Legirungen, wie z. B. beim Titan, welches auch wegen seiner ausserordentlich grossen Schwerschmelzbarkeit nur in Legirungen geschmolzen werden kann. Es hat sich gezeigt, dass eine Legirung von 40 Proc. Titan und 60 Proc. Eisen noch so schwer schmelzbar und so wenig legirungsfähig war, dass man zur Darstellung von 20 Proc. Titaneisen übergehen musste, das jetzt vorzugsweise in den Handel gebracht wird. In gleicher Weise wird auch ein Boreisen mit 20 bis 25 Proc. Bor in den Handel gebracht. Auch sind die entsprechenden Legirungen mit Kupfer und Nickel gemacht worden, wird ferner Chromkupfer dargestellt, das noch bei 10 Proc. Chrom fast vollständig aus dem Kupfer besteht, aber bedeutend zäher und härter ist als dieses; es wird ebenfalls häufig zum Weiterlegiren benutzt. Auch Legirungen von Chrom und Mangan werden dargestellt. In gleicher Weise sind auch Legirungen von Beryllium und zwar besonders mit Aluminium dargestellt worden, indem gleichzeitig ein Kupferoxyd bez. -oxydul mit der Beryllerde in das Aluminium reducirt worden ist. Berylliumlegirungen lassen sich so sehr leicht anzuwenden. Schliesslich ist auch die Darstellung von geschmolzenem reinen Vanadin gelungen, allerdings wegen seines sehr hohen Preises vorerst mehr wissenschaftliches Interesse beanspruchend dürfte. Das Gleiche ist in noch weit höherem Maasse mit Niob und Tantal der Fall, falls nach diesem Verfahren wohl zum ersten Mal auf directem Wege in geschmolzenem Zustande dargestellt worden sind. Während aber von dem Vanadin bereits grosse Stücken geschmolzen sind, die das Metall als ein sehr hartes und sprödes kennzeichnen, sind von Niob und Tantal, weil deren Verbindungen schwer zu beschaffen sind, nur sehr kleine Mengen dargestellt worden.

Die Verbrennungswärme des Aluminiums ist, im Vergleich zu der der übrigen Elemente:

H	34200 w
C	8317
Al	7140
Mg	6077

P	5964 w
Na	3293
Ca	3284
S	2200
Fe	1352
Zn	1314
As	1030
Sn	573
Cu	321
Pb	243
Bi	95

zugleich mit entstandene Schlacke besteht, sofern man Sauerstoffverbindungen zur
genommen hat, aus Korund. Man kann sie entweder wieder auf Aluminium ver-
d dann dieses wieder zur Metalledarstellung verwenden, also einen vollständigen Kreis-
führen; dabei ist zu bemerken, dass das so erhaltene Aluminium stets eine geringe
betreffenden Metalls oder Oxydes enthält und sich daher am besten zu neuen Reduc-
nämlichen Metalls eignet. Besonders vortheilhaft ist aber die Verwendung des
s Schleifmittel, da er vor dem natürlichen Smirgel bedeutende Vorzüge besitzt
mit Leichtigkeit ritzt. Die geringere Härte des Smirgels rührt daher, dass dieser
umeist bedeutende Mengen von Eisenoxyd und Magneteisenerz, sondern stets auch
ocent Wasser enthält, das nicht einmal durch starkes Glühen vollständig zu entfernen
oder Schlacke wurden sogar nicht einmal von Diamanten geritzt, die zu Bohrzwecken
noch ihre natürlichen Flächen hatten. — Zu dieser ausserordentlichen Härte scheint
ein geringer Gehalt an harten Oxyden, insbesondere an Chromoxyd, beizutragen, die
er Schlacke ihre eigenthümliche Farbe verleihen. Insbesondere sind die schönen
ster von kleinen flachen, zumeist nadelförmigen Rubinen auffällig, die sich mehr oder
reich in Hohlräumen der von der Chromdarstellung herrührenden Schlacke finden.
tallnester, den Kathodenstrahlen einer Vacuumröhre ausgesetzt, erglügen genau so
echte Rubinen. Natürlich wird man mit dem so gewonnenen künstlichen Korund
he Aufbereitung vornehmen, wie mit dem natürlichen Smirgel, indem man ihn vor
die richtige Korngrösse bringt. Der so aufbereitete chromhaltige Korund besteht
aus lauter kleinen, sehr scharfkantigen Rubinen. — Durch diese gleichzeitige Ge-
n Korund erweist sich diese Art der Metalledarstellung, insbesondere die des Chroms,
ers werthvoll. Bekanntlich wird letzteres heute in der Stahlindustrie, besonders für
en, in ganz bedeutender Menge verwendet und fast ausschliesslich nach einem sehr
nen und somit kostspieligen Verfahren als Ferrochrom mit einem Gehalte von 40 bis
rom zumeist im Tiegel dargestellt. Die neue Darstellungsweise des reinen Chroms
ufen, dies Ferrochrom nach und nach vollständig zu verdrängen.
r zur Darstellung von Metallen und von Korund können diese Reactionen noch zur
hoher Temperaturen bei der Metallbearbeitung angewendet werden. Hierbei wird der zu
Gegenstand mit dem Reactionsgemenge umgeben und von diesem erwärmt. Um die Hitze
zusammenzuhalten, umgibt man die Erwärmungsmasse nach aussen am besten mit Sand.
iniumproduction betrug hk :

Deutschland		Schweiz	England	Frankreich	Vereinigte Staaten	Gesamt- Erzeugung
Erzeugung	Einfuhr	Erzeugung	Erzeugung	Erzeugung	Erzeugung	
100	—	—	10	19	2	132
100	—	—	10	24	29	163
150	—	—	10	20	81	261
150	—	—	115	41	86	392
—	—	—	345	148	216	709
—	—	405	700	370	278	1 753
—	—	1686	525	360	761	3 333
—	—	2373	410	750	1 336	4 870
—	—	4374	—	1370	1 513	7 168
—	—	6000	—	2700	3 704	12 403
—	—	6500	—	3600	4 167	14 267
—	5915	7000	—	5000	5 896	17 896
—	9424	8000	3000	5000	18 144	34 144

Der Preis von 1 k Aluminium betrug:

Jahr	1855	1856	1857	1857 bis 1886	1886	1888	Anfang 1890
Mk.	1000	300	240	100	70	47,50	27,60
Jahr	Anfang 1891	Ende 1891 bis 1893	1894	1895	1896	1897	
Mk.	12,00	5,00	4,00	3,00	2,60	2,50	

Die Leistung der vorhandenen Aluminiumwerke werden in folgender Weise gegeben:

	Maschinenkraft	Tägliche Leistung
Vereinigte Staaten:		
New Kensington, Pa.	1600 Pf.	9 hk Aluminium
Niagara Falls, N. Y.	5500	30
Schweiz:		
Neuhausen	4000	20
Rheinfelden	6000	35
Frankreich:		
La Praz	2500	12
Saint Michel	2000	10
Grossbritannien:		
Foyers-Fälle	3000	15
Norwegen:		
Sarpsfos-Fälle	5000	28

Magnesium.

Das Magnesium ¹⁾, welches als Chlor- und Brommagnesium im Meeressalz und im Carnallit, als Magnesiumsulfat im Kieserit, Schoenit und Kainit und als Silikat in dem Magnesit und den Dolomiten sich findet, ausserdem als Silikat Hauptbestandtheil vieler Gesteine ausmacht, ist silberweiss, hat etwa die Härte von Kalkspathes und läuft an der Luft an. Etwas oberhalb des Schmelzpunktes verbrennt es sich und verbrennt mit blendend weissem Licht zu Magnesia. Sein specifisches Gewicht ist = 1,743.

Man stellte früher das Magnesium wie Aluminium dar, indem man Chlormagnesium aus Carnallit durch Erhitzen mit Natrium reducirte.

R. Bunsen stellte (1852) das Magnesium zuerst elektrolytisch aus Chlormagnesium mittels seiner Kohlenzink-Elemente her. Als Zersetzungszelle diente ein etwa 9 cm hoher Porzellantiegel, welcher durch eine bis zur halben Tiefe hinabreichende Schmelzrinne in zwei Hälften getheilt war. Durch den Deckel gingen die beiden Kohlenpole der Batterie. Die sägeförmigen Einschnitte des negativen Poles dienten dazu, das ausgeschiedene Metall in schmelzenden Salze zu halten, da es sonst an die Oberfläche steigt und hier theilweise verbrennt. Verf. ²⁾ zeigte zuerst, dass geschmolzenes Chlorkaliummagnesium (KMgCl₃, Carnallit) geeignet ist zur elektrolytischen (d. h. durch Dynamomaschinen) Abscheidung des Magnesiums, dass das Verbrennen desselben durch Ueberleiten von reducirenden Gasen verhindert werden kann. Grätzel hat dieses Verfahren dahin geändert, dass er den eisernen Schmelztiegel als negative Elektrode verwendet (wie dieses für Kalium bereits Davy vorschlug).

Jetzt wird Magnesium ausschliesslich durch Elektrolyse aus geschmolzenem Chlorkaliummagnesium hergestellt.

Die technische Verwendung des Magnesiums ist nur gering (vgl. J. 1884, 1319; 1885, 100; 1887, 375). An eine Verwendung von Magnesium zu Beleuchtungszwecken ist nur in seltenen Fällen (etwa für Kriegszwecke, Schiffe, Photographen u. s. w.) zu denken.

1) J. 1880, 3; 1882, 120; 1883, 152; 1884, 158 u. 1318; 1885, 100; 1887, 375.
2) J. 1882, 120; 1884, 158 u. 1317.

III. Abschnitt.

Chemische Fabrikindustrie; unorganisch.

Wasser.

kommen. Das Wasser kommt wesentlich als Regen-, Quell-, Fluss- und Meerwasser. Köhlen sich nach Sonnenuntergange die auf der Erdoberfläche befindlichen Gegenstände unter den Thaupunkt ab, so schlägt sich ein Theil des in der Luft befindlichen gasförmigen Wassers in Form von kleinen Tröpfchen als Thau auf die Körper nieder, der bei Temperaturen unter 0° zu Reif erstarrt. Wird eine grössere Luftmenge unter ihren Thaupunkt abgekühlt, so scheidet sich die entsprechende Wassermenge ebenfalls in kleinen Tröpfchen ab, welche als Nebel, Wolken. Diese Tröpfchen senken sich langsam nieder, werden, falls die Luftschichten wärmer und daher noch nicht mit Wasser gesättigt sind, wieder dampfverflüchtigt, aber als Regen — gefroren als Schnee und Hagel — auf die Erde nieder, falls der Feuchtigkeitsgehalt auch der tieferen Luftschichten sich dem Thaupunkt nähert. Die Menge dieser jährlich niedergeschlagenen Meteorwasser ist im Allgemeinen am grössten in den Tropen und in der Nähe des Meeres, am geringsten im Norden. So beträgt die mittlere jährliche Niederschläge (Regenhöhe) in:

Madrid	25 cm	Hannover	58 cm
Wien	45 „	Genua	118 „
Berlin	57 „	Havanna	231 „
Paris	57 „	auf St. Domingo	273 „

Bei diesen Durchschnittszahlen weicht die Regenmenge einzelner Jahre oft ganz bedeutend ab. So beträgt die Regenhöhe Frankfurts als Durchschnitt von 30 Jahren 60 cm, 1864 betrug sie nur 36 cm, 1867 dagegen 144 cm.

Das Meteorwasser wird etwa die Hälfte durch Verdunstung der Atmosphäre unmittelbar zugeführt, das übrige dringt zum grössten Theil in den Boden zur nächsten wasserhaltigen Schicht, auf der es dem Gesetz der Schwere folgend weiter fliesst, bis es an einer Quelle, Brunnen künstlich gehoben oder als Quelle zu Tage tritt, um mit dem oberflächlich fließenden Meteorwasser in Bächen und Flüssen dem Meere zugeführt zu werden. Je weichen wird daher ein durchlässiger Boden und zerklüftetes Gestein reiche Quellen, ein undurchlässiger Thonboden und feste Gesteinsmassen aber nur schwache Quellen liefern.

Zusammensetzung¹⁾. Regenwasser und Schnee enthalten die Bestandtheile der atmosphärischen Luft in den ihren Löslichkeitsverhältnissen entsprechenden Mengen²⁾, als Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, sowie die Verunreinigungen.

Detaillirt in F. Fischer: Chemische Technologie des Wassers. (Braunschweig, Vieweg u. Sohn.) S. 86.

1) Wasser löst bei 760 mg und folgenden Temperaturen:

	bei 0°	10°	20°
Sauerstoff	41	33	28 cc
Stickstoff	20	16	14 „
Kohlensäure	1797	1185	901 „

reinigungen der Atmosphäre. Auf reinen Flächen gesammeltes Wasser kann in vielen Fällen an Stelle von destillirtem Wasser in der chemischen Industrie verwendet werden. Das von den Dächern zusammenfliessende Wasser ist zu Hause Regens meist durch Vogeldünger, Staub u. dgl. verunreinigt. Das in Cisternen bewahrte Wasser, welches namentlich an sumpfigen Küsten für alle häuslichen Zwecke verwendet wird, ist oft sehr unrein.

Von den Verunreinigungen der Atmosphäre sind namentlich Schweflige Säure, Ammoniak und Salpeter beachtenswerth.

Schweflige Säure bez. Schwefelsäure entstammt namentlich den Steinkohlenfeuern. So enthielt nach Sendtner in München frisch gefallener Schnee in 1 k z. B. 7 mg Schwefelsäure, am folgenden Tage 17,6 mg, nach 10 Tagen 62,2 und nach 16 Tagen 91,8 mg. Der Schnee nimmt also sehr rasch die in der Stadtluft vorhandene Schweflige Säure auf; letztere geht bald in Schwefelsäure über. Frischer Schnee enthält 3,1 mg SO_3 und 3,4 mg SO_2 , 2 Tage alter Schnee 29,4 mg SO_3 und 1,6 mg SO_2 . Der schwefelsäurehaltige Schnee ist für im Freien stehende Marmordenkmäler u. dgl. hängnissvoll. — Smith fand im Liter Regenwasser in Liverpool 35 mg, in Manchester in Newcastle on Tyne (Schwefelsäurefabr.) sogar 430 mg Schwefelsäure und zwar grösstentheils im freien Zustande.

Der Chlor- bez. Kochsalzgehalt des Regenwassers ist nur an den Küsten bedeutend.

Das Ammoniak im Regenwasser stammt wesentlich aus Fäulnissvorgängen, sowie aus Feuerungsgasen bei mangelhafter Verbrennung. Gewöhnlich enthält das Regenwasser 0,5 bis 5 mg, zuweilen aber selbst 30 mg Ammoniak; Schnee enthält namentlich viel Ammoniak, wenn er längere Zeit am Boden gelegen hat.

Regenwasser enthält ferner 1 bis 10, zuweilen aber auch selbst 50 mg Salpetersäure, welche meist aus Zersetzungs Vorgängen organischer Abfälle, theils auch durch elektrolitische Ladungen gebildet wird.

Quell- und Brunnenwasser. Das mit diesen Stoffen beladene Regenwasser dringt, soweit es nicht sofort wieder verdunstet, zum grössten Theile in den Boden, und tritt nach Aufnahme von Bestandtheilen der durchflossenen Bodenschichten als Quellwasser wieder zu Tage oder wird durch Brunnenanlagen künstlich gewonnen.

Man unterscheidet in den Wässern meist gebundene Kohlensäure als Bicarbonate, welche mit den vorhandenen Metallen einfache Carbonate, von der halb gebundenen Kohlensäure mit den Carbonaten Bicarbonate bildet und beim Kochen ausgetrieben wird, im Gegenstande die freie Kohlensäure, welche im Wasser nur gelöst ist. In einigen Quellen, namentlich in vulkanischen Gegenden (Eifel, Laacher See u. s. w.), findet sich die Kohlensäure in so grossen Mengen, dass das Wasser derselben sein mehrfaches Volum gelöst enthält. Die gewöhnlichen Brunnen- und Quellwässer verdanken ihre Kohlensäure theils der Atmosphäre, zum Theil aber den im Boden stattfindenden Fäulniss- und Verwesungsprocessen. Sie entstehen durch die Zersetzung der Gesteine und bildet Bicarbonate von Calcium und Magnesium, sowie von Eisen, Natrium u. s. w., so dass gewöhnliche Quellwässer nur einen verhältnissmässig geringen Theil der Kohlensäure im freien Zustande enthalten. Brunnenwässer enthalten in der Regel keine freie Kohlensäure, wohl aber oft, wenn sie einem verunreinigten Boden entspringen, bedeutende Mengen von Calcium- und Magnesiumbicarbonat, haben somit eine eigenthümliche Härte.

Die Mengen von Kalk, Magnesia, Alkalien, Schwefelsäure schwanken — je nach Bodenbeschaffenheit — sehr bedeutend. Ebenso die Mengen der Zersetzungsproducte und Abfallstoffe, welche meist in grosser Menge in den Boden dringen. Diese zerfallen bei mittlerer Temperatur und unter dem Einfluss niederer Organismen sehr rasch in bekannte Zwischenproducte und bilden bei Zutritt von atmosphärischem Sauerstoff Kohlensäure, Ammoniak, dann Salpetrigsäure und Salpetersäure. Die Phosphate, die Kalisalze, die stickstoffhaltigen organischen Stoffe und das Ammoniak werden von dem Boden grösstentheils zurückgehalten und den Pflanzenwurzeln zugeführt, die Chloride, Nitrate und Sulfate dagegen mit dem Wasser den Quellen und Brunnen zugeleitet¹⁾.

Wenn einem nicht mit Pflanzen bestandenen Boden stickstoffhaltige organische Stoffe zugeführt werden, so wird bei hinreichendem Luftzutritt der Stickstoff der organischen Stoffe in Ammoniak umgewandelt.

1) Vgl. Ferd. Fischer: Die menschlichen Abfallstoffe, ihre praktische Beseitigung und landwirthschaftliche Verwerthung (Braunschweig, 1882); — Ferd. Fischer: Die Abfälle der Industrie, ihre Verwertung, Reinigung und Beurtheilung, 3. Aufl. (Berlin, 1900).

Ammoniak in Salpetrigsäure und diese in Salpetersäure übergeführt, welche von dem Brunnen aufgenommen und den Brunnen und Quellen zugeführt wird. Kann jedoch wegen des Luftzutritts keine hinreichende Oxydation der organischen Stoffe erfolgen, so werden, wenn die Absorptionskraft des Bodens erschöpft ist, von dem Wasser auch das Ammoniak und die darin begriffenen organischen Stoffe selbst aufgenommen. Ein Wasser, welches an ungewohnten Orten dem Boden entquillt, kann daher völlig frei von diesen Zersetzungs- und thierischen Stoffen sein, andere enthalten nur Spuren, einige selbst mehrere Milligramme, ohne dass eine Verunreinigung mit thierischen Abfällen nachweisbar wäre. Wasser von Brunnen, welche im Grundwasser der Städte stehen und nur oder doch theils von den einsickernden Schmutzflüssigkeiten der Strassengassen, Abortgruben und dergleichen gespeist werden, müssen diese Verunreinigung natürlich meist in erschreckendem Grade zeigen. In diesen steigt der Gehalt an Schwefelsäure bis 1 g, an Ammoniak bis 100 mg, an organischen Stoffen bis etwa 1 g und an Chlor bis etwa 900 mg. Da letzteres wesentlich auf den Salzgehalt der menschlichen Abortstoffe entstammt, so gibt es, weil es nicht vom Boden aufgenommen oder verändert wird, ein schätzbares Mittel zur Beurtheilung eines Brunnenwassers.

Die Zusammensetzung des Flusswassers ist natürlich sehr verschieden, da sie von der Beschaffenheit der Zuflüsse abhängt. — Meerwasser enthält vorwiegend Natrium, dann Chlormagnesium, schwefelsaures Calcium und schwefelsaures Magnesium. Silberverbindungen finden sich nur in geringen Mengen. Kohlensaures Calcium ist ebenfalls nur wenig vorhanden, oft sogar nur in Spuren, in der Nähe der Küsten reichlicher; noch geringer ist der Gehalt an kohlensaurem Magnesium. Der Rückstand beträgt meist 3,3 bis 3,9 Proc.¹⁾

Der Einfluss der Bestandtheile des Wassers auf die Verwendung des Wassers²⁾. Bekanntlich enthält der Körper eines erwachsenen, 70 kg schweren Mannes etwa 40 kg Wasser, wovon durch den Stoffwechsel täglich erhebliche Mengen verbraucht werden und somit durch Trinkwasser oder sonstige Getränke und wasserhaltige Nahrung wieder ersetzt werden müssen. Die Beschaffenheit des Genusswassers muss von dem Wohlbefinden des Menschen von grossem Einfluss sein. Gutes Trinkwasser soll möglichst rein sein, jedenfalls keine Krankheitskeime enthalten. Da es nicht immer möglich ist, die Krankheitskeime selbst nachzuweisen, so muss man sich bei der Forderung beschränken, dass das Wasser möglichst frei ist von Zersetzungs- und thierischen Abfällen. Bei Beurtheilung eines für Genusszwecke bestimmten Wassers ist daher die Art der Gewinnung, die Umgebung der Quellen, des Zuflusses u. dgl. zu berücksichtigen. Es ist z. B. keineswegs gleichgültig, ob die organischen Stoffe, auch die organischen Keime einem torfigen Boden oder einer Abortstamme entstammen. Werthvolle Anhaltspunkte gibt der Gehalt an Chlor, Ammoniak, Nitriten und Nitriten. Gutes Trinkwasser soll ferner nicht zu hart sein; die Temperatur soll wenig schwanken.

Speisewasser³⁾. Bei Beurtheilung eines Dampfkesselspeisewassers sind zu berücksichtigen, inwiefern dasselbe zerstörend auf die Kesselbleche einwirken kann. Während die Zerstörung der Kesselbleche durch Absätze (Kesselstein) bilden kann. Während die Zerstörung der Kesselbleche von aussen auf die Einwirkung der Schweflige Säure und des überschüssigen Stickstoffes der Rauchgase (Dingl. J. 232, 237) bei gleichzeitigem Vorhandensein der Feuchtigkeit zurückzuführen ist, sind die Ursachen der Zerstörungen der Kesselbleche auf der inneren Seite in den Bestandtheilen des Speisewassers zu suchen. — Natrium begünstigt namentlich die Zerstörung der Bleche; in Zuckerfabriken zeigt, dass Zucker gefährlich für Kessel werden kann. Fetthaltiges Speise-

¹⁾ Die Gewinnung und Reinigung des Wassers wird ausführlich in Fischer: Chemische Technologie des Wassers (Braunschweig, 1878) besprochen.
²⁾ Ausführlich in Ferd. Fischer: Das Wasser, 3. Aufl. (Berlin, 1900).
³⁾ Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 209.

wasser soll nicht verwendet werden. — An der Bildung von Kesselstein besonders schwefelsaures Calcium, kohlensaures Calcium und kohlensaures Magnesium theilhaftig. Vom Verf. untersuchte Kesselsteine hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

	1	2	3	4	5	6	7
Kalk (CaO)	44,38	34,13	36,43	44,32	38,20	40,07	46,3
Magnesia (MgO)	0,82	6,69	2,64	4,90	3,02	0,25	5,3
Eisenoxyd und Thonerde	2,24	5,28	1,67	2,10	0,52	Spur	2,3
Schwefelsäure (SO ₃)	28,22	37,04	45,21	18,76	48,41	56,94	0,3
Kohlensäure (CO ₂)	19,25	6,09	3,66	24,48	3,40	Spur	35,3
Kieselsäure	0,47	Spur	0,88	Spur	—	—	0,3
Wasser unter 120°	—	—	0,41	—	0,71	1,07	—
„ über 120°	3,68	7,90	3,04	2,31	3,50	0,68	2,3
Unlösliches	0,48	2,25	5,65	2,46	1,91	—	4,3
Also im Wesentlichen:							
Anhydrit (CaSO ₄)	—	—	49,98	31,96	50,44	90,44	1,3
Calciumsulfat (2CaSO ₄ · H ₂ O)	50,75	67,14	29,73	—	30,30	—	—
Gyps (CaSO ₄ · 2H ₂ O)	—	—	—	—	4,27	8,60	—
Calciumcarbonat (CaCO ₃)	44,25	14,65	8,30	55,65	8,20	—	81,3
Magnesiumhydrat	1,19	9,69	3,83	7,11	4,36	—	8,3

Das schwefelsaure Calcium scheidet sich also, je nach der herrschenden Temperatur und dem Salzgehalt des Wassers als Anhydrit oder mit Krystallwasser Magnesia als Hydrat. Auch Calciumhydrat bildet feste Krusten, wenn zu viel Wasserreinigung zu viel Kalkmilch verwendet wird.

Die Verhütung von Kesselstein, welcher die Wärmeübertragung erschwert, wird durch Reinigung des Wassers, bevor es in den Kessel eingeführt wird, erreicht, was am besten in der S. 366 angegebenen Weise mit Soda geschieht. Besonders ist aber vor den zahlreichen sogen. Kesselsteinmitteln zu warnen, welche sämmtlich auf Schwindel beruhen.

Wasser für Bierbrauereien. Wenn man auch vielleicht der Beschaffenheit des Wassers zuweilen einen zu grossen Einfluss auf die Güte des Bieres hat zuwiderwollen, so können doch einige Bestandteile des Wassers ungünstig auf das Weizenkeimen, auf den Sud- und Gährungsprocess einwirken.

Faulende organische Stoffe und die begleitenden Mikroorganismen im Wasser sind zu fürchten. Als Weichwasser angewendet, wirken sie nachtheilig auf die Theile des Malzes ein, befördern namentlich die Schimmelbildungen und sonstige störenden Vorgänge auf der Tenne und gefährden, da sie beim Darren nur theilweise unschädlich werden, auch die Haltbarkeit des Malzes und unter Umständen den Maischvorgang. Solches Wasser bei der Verwendung zum Einmaischen schädlich wirkt, hängt wohl von den angewendeten Temperaturen ab, unappetitlich ist es jedenfalls; beim Kochen werden die Bakterien und Pilzkeime getödtet. Zum Spülen der Gefässe, zum Auffrischen, zum Waschen der Hefe u. dgl. verwendetes Wasser kann durch seinen Keimgehalt besonders nachtheilig werden. Dass es zur Beurtheilung solchen Wassers nicht genügt, die entwickelten Keime zu zählen, hat zuerst Hansen gezeigt. Von ihm ausgeführte vergleichende Versuche mit Koch'scher Nährgelatine (I) und gehopfter Würzelgelatine (II) ergaben folgende Mengen entwicklungsfähiger Keime:

	I	II
1.	100	0
2.	222	0
3.	1000	7
4.	750	3
5.	1500	9

entscheiden, welche von den Bakterien das Bier angreifen und welche unschädlich man also die Versuche mit denjenigen Organismen anstellen, welche sich wirklich in entwickelt haben.

Man Ammoniak und Salpetrigsäure im Trinkwasser verdächtig zu bezeichnen pflegt, welche Wässer auch zu Brauzwecken und besonders in der Mälzerei u. s. w. nur mit äussersten Fällen benutzt werden. Eine Mälzerei, die nach Lintner's Untersuchung einem Wasser weichte, das diese Stoffe enthielt, hatte stets mit starker Schimmel-Malze zu kämpfen; dieselbe verlor sich, als es möglich wurde, ein anderes, besseres diesem Zwecke verwenden zu können.

Grösserer Gehalt an Magnesia ist bedenklich. Ueber den Kalkgehalt sind die Angaben verschieden, doch steht fest, dass weiches Wasser den Quellprocess der Gerste rascher fertig macht als hartes Wasser. Da aber weiches Wasser der Gerste mehr Extractivstoffe und Salze entzieht als kalkhaltiges, so ist bei ersterem grössere Vorsicht nöthig. Nach Mayer wird dem Gerstenkorn durch weiches Wasser mehr Phosphorsäure und phosphorhaltige Substanzen entzogen als durch hartes Wasser, das innerhalb des Kornes unlösliche Phosphorverbindungen bildet, die dann später durch die Milchsäure der Maische wieder in Lösung übergehen. Dagegen veranlasst hartes Wasser beim Weichen die Entstehung unlöslicher Proteinderivate, verringert somit die Ausbeute an löslichen eiweissartigen Stoffen. Immerhin ist Wasser mit mässigem Kalkgehalte für Mälzereien vortheilhaft. Im Sudprocess ist weiches Wasser vorzuziehen, wenngleich gypshaltiges die Klärung befördert.

Wasser für Spiritusbrennereien soll ebenfalls möglichst rein sein, dabei aber möglichst kühl.

Wasser für Stärkefabriken soll frei sein von darin schwebenden Stoffen, organischen Ausscheidungen und Pflanzenresten (Schlammflocken), Eisen und Algen sowie von Pilzen.

Zuckerfabriken kommen als Melasse bildend weniger die Chloride als die Alkalicarbonate in Betracht; besonders schädlich sind aber die Nitrate, welche die Krystallisiren hindern. Des bedeutenden Dampfverbrauches wegen ist es wichtig, dass das Verhalten des Wassers für die Dampfkessel der Zuckerfabriken von Wichtigkeit ist.

Papierfabriken schadet namentlich ein Gehalt an Eisen, wegen Bildung von Flecken, Kalk und Magnesia beim Verdünnen der Harzseifelösung durch theilweise Zersetzung derselben.

Wasser für Gerbereien soll keine faulenden organischen Stoffe enthalten, da diese das Verfallen des Leders bewirken.

Versuche von Eitner ergaben, dass die freie Kohlensäure (und in Folge dessen auch die Bicarbonate, welche Bicarbonate enthalten) schwellend auf die Häute wirken. Dagegen schwellen die Häute nicht; sie heben sogar die schwellende Wirkung der Säuren auf. Meerwasser ist daher für Gerbereizwecke nicht brauchbar. Als vorzüglich gute Schwellstoffe für Häute eignen sich dagegen das schwefelsaure Calcium und Magnesium. Hieraus erklärt sich die vortheilhafte Wirkung eines vorsichtigen Zusatzes von Schwefelsäure zu einem Wasser, welches viel Bicarbonate enthält. Ferner werden in weichem Wasser die Felle im Allgemeinen dünn und dünn, was erwünscht ist, weil sich in diesem Zustand der fettige und schmutzige Rückstand leicht entfernt werden kann; hartes Wasser hält den Fettstoff in der Erstarrung fest, so dass derselbe, und im Zusammenhang damit der Schmutz, nur schwer entfernt werden kann. Ist man auf weiches Wasser angewiesen, so beachte man die folgenden Regeln: Dasjenige Wasser, welches verwendet wird, dass die Felle darin wässern und schlank werden, d. h. verfallen sollen, also für Gerben- und Fleischfaçons, suche man vorher in eine gewisse Temperatur zu setzen, die über 12° heruntersinkt, wohl aber kann diese bis zu 22° aufwärts steigen. Der von den Fellen gelöste Leim fällt die Kalksalze des Wassers. (J. 1894, 147.)

Bei der Herstellung von Leim ist zu berücksichtigen, dass die Erschöpfung der wässrigen Gerbereiabfälle mit weichem Wasser weit vollständiger ist als mit hartem Wasser.

Ein mit hartem Wasser gekochter Leim löst sich ferner nach dem Trocknen nicht wieder auf.

Wasser für Bleichereien und Färbereien soll völlig klar und farblos sein und darf namentlich kein Eisen enthalten.

Enthält ein Wasser so viel organische Stoffe, dass es davon deutlich gefärbt ist, so ist es in der Wollbleiche Veranlassung zu Flecken in der Waare geben. Besonders gefährlich aber die Verunreinigung des Wassers durch Eisenverbindungen. Zunächst veranlassen das Behandeln der Wolle mit Soda die Befestigung von Eisenoxyd auf der Gewebsfaser, und selbst bei der Behandlung mit Seife die Bildung einer Eisenseife, welche sich nachher auf der gefärbten Waare in Form von Flecken bemerklich macht; schliesslich wirkt eisenhaltiges Wasser in der Flotte selbst nachtheilig auf den Farbton, so dass es nicht einmal für dunkle Schattirungen selbst nicht für schwarze Töne zu gebrauchen ist. Nicht minder verderblich ist ein eisenhaltiges Wasser beim Färben und Drucken anderer Stoffe, sowie für Bleichereien durch sogenannte Rostflecke.

Harte Wässer ändern den Ton verschiedener Farben und wirken besonders nachtheilig durch Zersetzung der Seife.

Dass sich in der Türkischrothfärberei nur mit kalkhaltigem Wasser feurige Töne bringen lassen, erkannte schon 1791 J. M. Haussmann. Nach Kilmeyer und Cochenilleroth und Holzroth auf Wolle oder Baumwolle in hartem Wasser einen bläulichen Anstrich, der ihrer Lebhaftigkeit bedeutend schadet. Auch das echte alte Krapproth und Krapp, auch das moderne Alizarinroth und -Rosa entziehen sich dem Einflusse des kalkhaltigen Wassers nicht. Dagegen wird das sonst so unechte Corallinroth, auf Wolle oder Baumwolle, durch kalkhaltiges Wasser nicht verändert, wie auch Corallinroth auf Wolle der öfteren Behandlung mit schwacher Seifeflüssigkeit viel besser widersteht als Cochenilleroth. Der Einfluss des im Wasser enthaltenen kohlensauren Kalkes und der kohlensauren Magnesia zeigt sich besonders deutlich, wenn die ausgewundene feuchte Waare in der Warmhänge oder auf dem heissen Trockentrommel getrocknet wird. Hier wirken die im feuchten Gewebe mit dem Wasser zurückgebliebenen kohlensauren Verbindungen auf das Roth ein, indem sie, wie ein schwaches Alkali, das Roth bläulich nüanciren und damit verdüstern. Es ist deshalb eine wohlbegründete Vorsicht, die fertige rothe Waare, möglichst gut ausgewunden, auf der kalten Lufthänge zu trocknen. Selbst wenn sie haben die auch im lufttrockenen Gewebe zurückbleibenden Carbonate späterhin, wenn sie heiss gepresst oder kalandrirt oder durch heissen Appret über die Trockentrommel geführt wird, immer noch Gelegenheit, auf die Farbe zu wirken. Gibt man den fertig gefärbten Stoffen nach dem Waschen und Auswinden, vor dem Trocknen, einige Umgänge durch ein mit Essigsäure ganz schwach angesäuertes Wasserbad, oder fügt man bei Baumwollappretmasse eine geringe, durch Versuche zu ermittelnde Menge Essigsäure oder Alkali hinzu, so dürfte dieses Mittel den Einfluss der Erdalkalien auf fertiges Roth genügend zu mildern machen. Einige Fabriken pflegen die gefärbten Rosastücke sogar nach dem Appret auf der Lufthänge zu trocknen — ein Verfahren, welches sowohl für den Appret als für Rosa vortheilhaft ist, welches jedoch nur in den Sommermonaten möglich, für den Grossbetrieb überhaupt durchführbar ist.

Erheblicher sind die Schwierigkeiten, welche die veränderliche Härte des Wassers für die Farbflotte hauptsächlich der Baumwollfärberei mit sich bringt, obgleich man sich nur einer nur verhältnissmässig geringen Wassermenge zu thun hat. Nach den Untersuchungen von Rosenstiehl's ist für die Krapp- und Garancinefärberei, wie für das Färben mit Kalk, ein bestimmter Kalkgehalt des Wassers, ungefähr wie die Mühlhauser Dollen, die 50 mg kohlensaures Calcium enthält, sogar erforderlich. Das Alizarin und das Purpurin finden im Wasser der Farbkufe so viel natürlichen kohlensauren Kalk oder essigsauren Kalk, dass sich unter allen Umständen Monocalciumalizarat oder der demselben entsprechende Purpurinkalklack bilden kann, wenngleich die Bildung des letzteren nicht unbedingt erforderlich ist, aber immerhin für die Echtheit und Lebhaftigkeit der aus der Flotte hervorgehenden Farben ein Vortheil ist.

Ulrich zeigte, dass Diphenylfarbstoffe, Alkaliblau, Echtviolett, Ectroth, Bismarckfarbstoffe u. a. durch kalkreiches Wasser sehr ungünstig beeinflusst werden. Nach Scherer kann chloraluminiumhaltiges Wasser sehr schädlich sein (J. 1890, 1120).

Bei der Reinigung der Wolle und Gewebe sind Kalk und Magnesia nicht nur nachtheilig, sondern auch durch schädlich, dass sie einen Theil der Seife unwirksam machen (s. u.), sondern auch durch, dass sich die gebildete Kalkseife nur schwer wieder von der Faser entfernen lässt, nachher bei der Aufnahme des Mordant oder des Farbstoffes eine Reihe von Unreinigkeiten hervorruft. Beim Waschen der Wolle mit Soda oder Urin sind Kalk und Magnesia weniger schädlich, da sich die auf der Gewebsfaser niedergeschlagenen Carbonate leichter entfernen lassen.

Bemerkenswerth ist auch der Einfluss der Wasserbestandtheile bei der Herstellung der Rohseide. Es wird allgemein angenommen, dass der Seidenfaden, wie er von der Spinnraupe erzeugt wird, mit einem Firniss oder Gummi überzogen sei, der sich in kochendem Wasser auflöst. Bei dieser Behandlung lösen sich aber nach L. Gabba und O. Te...

färbenden Bestandtheile des Seidenfadens auf. Cocons verlieren beim wiederholten Waschen mit Seife 22,26 Proc., Rohseide 20,14 Proc., so dass beim Abwickeln der Coconfäden Wasser 2,12 Proc. organische Stoffe verloren gehen. Gerade diese sind es aber, die das Ansehen, Farbe und Stärke geben und daher in der Rohseide zurückbleiben sollten. Das Abwickeln der Cocons zu ermöglichen, muss das natürliche Gummi zwar erweicht, aber nicht entfernt werden, da es die einzelnen Coconfäden zusammenkleben soll, um nach dem Erhärten den Faden seine Festigkeit zu geben. Die Stärke der Seide nimmt genau im Verhältniss zum Verlustes an löslichen Stoffen ab, während die Elasticität nur in untergeordneter Weise abhängt. Die in den weichen Wässern ersponnenen Seiden sind weniger ansehnlich als jene, welche in den härteren Wässern gesponnen werden. Der Grund liegt eben darin, dass die löslichen Stoffe von den weichen Wässern leichter als von den harten aufgelöst und damit der Seide entzogen werden, während sie in den harten Wässern doch gerade erhalten bleiben sollten. Dagegen geben die Seiden, welche in kalk- und magnesiagehaltigen Wässern ersponnen werden, die schönsten Producte, so dass der Rohseidenproducent den Vorzug der harten Wässer den Vorzug gibt. Für den Stofffabrikanten und namentlich für den Färbereibesitzer sind aber die mit hartem Wasser ersponnenen Seiden nicht die vortheilhaftesten, da diese Seiden enthalten immer etwas Kalk mechanisch eingeschlossen. Da wo Kalktheilchen zwischen den Fäden haften, wird der Farbstoff des Färbebades weniger leicht aufgenommen und in Folge dessen streifig erscheinen, ein Umstand, der namentlich für die nicht beizbaren Seiden von grösster Wichtigkeit ist. Für helle Farben wird also der Färber den Vorzug geben, welche in weichen Wässern gesponnen werden ¹⁾.

Wasser zum Hausgebrauch. Beim Gebrauch von Seife, sei es in der Küche oder im Haushalt, ist der Gehalt des Wassers an Kalk und Magnesia von der grössten Bedeutung.

Namentlich löst sich Seife im kalten Wasser nicht klar auf, sie wird in einen löslichen, unlöslichen und einen selbst in Alkohol unlöslichen saueren Theil zerlegt; nachfolgend die Resultate eines Versuchs mit einer guten Kernseife folgende Zusammen-

	Seife	Unlöslicher Theil	Löslicher Theil
Fettsäuren	89,55	91,36	86,51
Natron	10,45	8,64	13,49

Der unlösliche Theil enthielt vorwiegend Palmitinsäure, der lösliche Oelsäure. Der unlösliche Theil scheint, im kalten Wasser wenigstens, völlig wirkungslos zu sein, der lösliche bildet beim Waschen in reinem Wasser Schaum, dessen zahllose Bläschen beim Waschen den Schmutz von den Gegenständen und von dem zu reinigenden Gegenstände entfernen. Diese Wirkung kann aber erst eintreten, wenn das Seifenwasser schäumt, und das ist wieder erst dann möglich, wenn die Wasserhärte durch Kalk- und Magnesiasalze als unlösliche, schmierige, fettsaure Verbindungen ausfällt. Bei dieser Zersetzung werden 31 Th. Natron und 47 Th. Kali durch 28 Th. 20 Th. Magnesia ersetzt, so dass 1 Härtegrad etwa 120 mg gute Kernseife vernichtet, d. h. 1 cbm dieses Wassers demnach 3 k Seife. Es tritt nur der directe Verlust an Seife, der hier in Frage kommt, die gebildeten Kalkseifen verstopfen beim Waschen die Poren unserer Haut, setzen sich in die Fasern der Gewebe, namentlich der Wolle fest, die in Folge dessen beim Trocknen ihre Elasticität verlieren und übelriechend werden. Ein kalk- und magnesiagehaltiges Wasser sollte bei der Anwendung der Seife sowohl beim Walken der Tuche, Decken u. dgl. wie auch bei der Reinigung der Wäsche mit der erforderlichen Menge Soda auf 80 bis 100° erwärmt, dann von dem Niederschlage abgesehen werden. Durch dieselbe Behandlung werden auch die Manganverbindungen entfernt, welche ebenfalls Seife zersetzen, ausserdem aber noch unangenehme Flecke geben.

Gemüse in einem Wasser, welches viel Kalk und Magnesia enthält, nicht weich sondern mehr oder weniger hart bleiben, ist schon seit mehr als 100 Jahren bekannt und hat Veranlassung gegeben, solches Wasser „hart“ zu nennen. Nach den Versuchen von Böttger bildet sich in hartem Wasser in Erbsen eine Verbindung von Legumin mit Kalk und Magnesia, die beim Kochen hornartig erhärtet. Auch beim Kochen der übrigen Gemüse und Hülsenfrüchte machen sich ähnliche unangenehme Wirkungen des harten Wassers geltend.

Anforderungen an ein zu technischen Zwecken bestimmtes Wasser ausführlich in: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer, 3. Aufl. (Berlin, 1900).

Dass ferner mit einem weichen Wasser ein viel besserer Thee und Kaffee hergesehen kann als mit einem harten, ist bekannt.

Das zum Brotbacken verwendete Wasser darf keine faulenden Stoffe enthalten, die Gährung stören. Ein in der Nähe Hannovers längere Jahre zum Backen verwandtes Wasser gab einen völlig unbrauchbaren Teig, als es durch das Abwasser einer Zuckerfabrik unreinigt war.

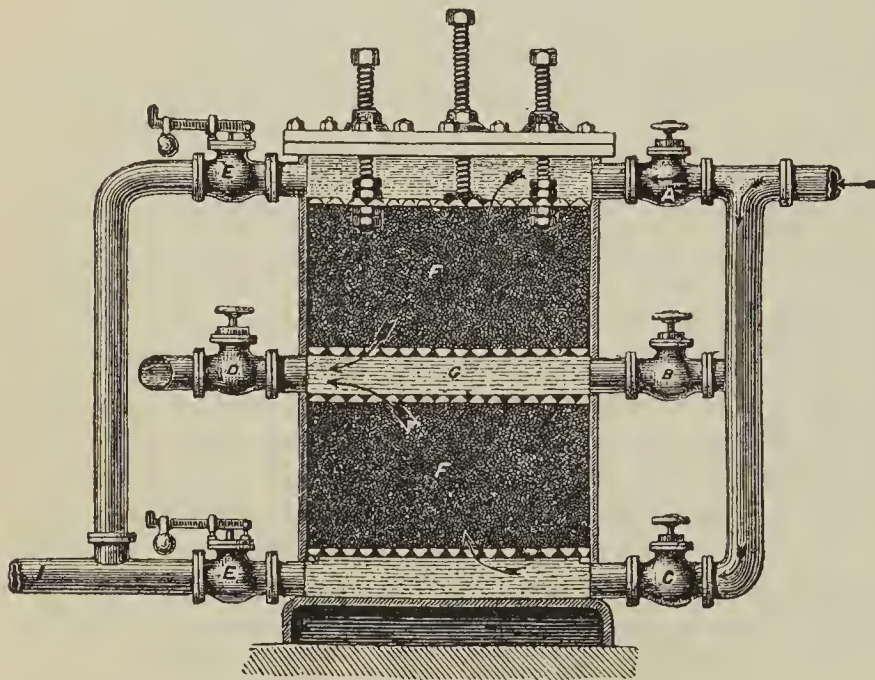
Pettenkofer und Harz weisen auf die Möglichkeit einer Infection unserer Wohnungen durch schlechtes Wasser beim Aufwaschen der Fussböden u. s. w. hin; es soll also das Wasser nicht durch faulende organische Stoffe verunreinigt sein.

Auch beim Bau unserer Häuser ist die Beschaffenheit des verwendeten Wassers von Einfluss. Bekanntlich zeigen Ziegelsteine nicht selten weissliche, gelbe, grüne, selbst schwarze Ausschläge. Die weissen Anflüge bestehen aus den Sulfaten von Magnesium, Calcium, Natrium, aus Chlornatrium oder Natriumbicarbonat, welche schon im Thon enthalten sind, meist aber auch durch das beim Bauen verwendete Wasser zugeführt sind. Die schwarzen Ausschläge auf hellfarbigen Steinen sind meist Algenbildungen, die schwarzen, wie an der Synagoge beobachtet, Pilze, welche sich nur da ansetzen, wo die Steine Auswitterungskohlensäure und schwefelsaures Calcium zeigen. Bei feuchtem Wetter zerfliessen diese Salze, machen die Mauern feucht und fleckig, effloresciren bei trocknem Wetter durch Ausdehnung beim Krystallisiren den Bewurf und blättern ihn ab. Noch gefährlicher sind Chlorcalcium und Chlormagnesium, welche, einmal in eine Wand gelangt, wieder herauszubringen sind. Die Zimmerdecken werden leichter grau, weil der Schimmel haftet, die Tapeten fleckig.

Reinigung. Der Gebrauch trübes Wasser zu filtriren in der irrigen Meinung, dass klares Wasser nun auch rein sei, warschon Plinius bekannt. Man filtert durch Wolle, Badeschwämme, Zellstoff, Eisenschwamm, poröse Thoncylinder, Asbestmembranfilter, sog. plastische Kohle u. dgl.

Als Beispiel derartiger kleinerer Filter möge das von Glover angegebene Druckfilter angeführt werden. Das durch die Hähne A und C (Fig. 308)

Fig. 308.



Wasser geht von dem rechten Raum *G* aus durch die Schicht *F* in das Siebrum *D* abzufließen. Um den gesetzten Schlamm zu sammeln, lässt man kurze Zeit durch die Hähne *A* und *C* und von *B* das Wasser in umgekehrter Richtung gehen, so dass es durch seitliche Oeffnungen

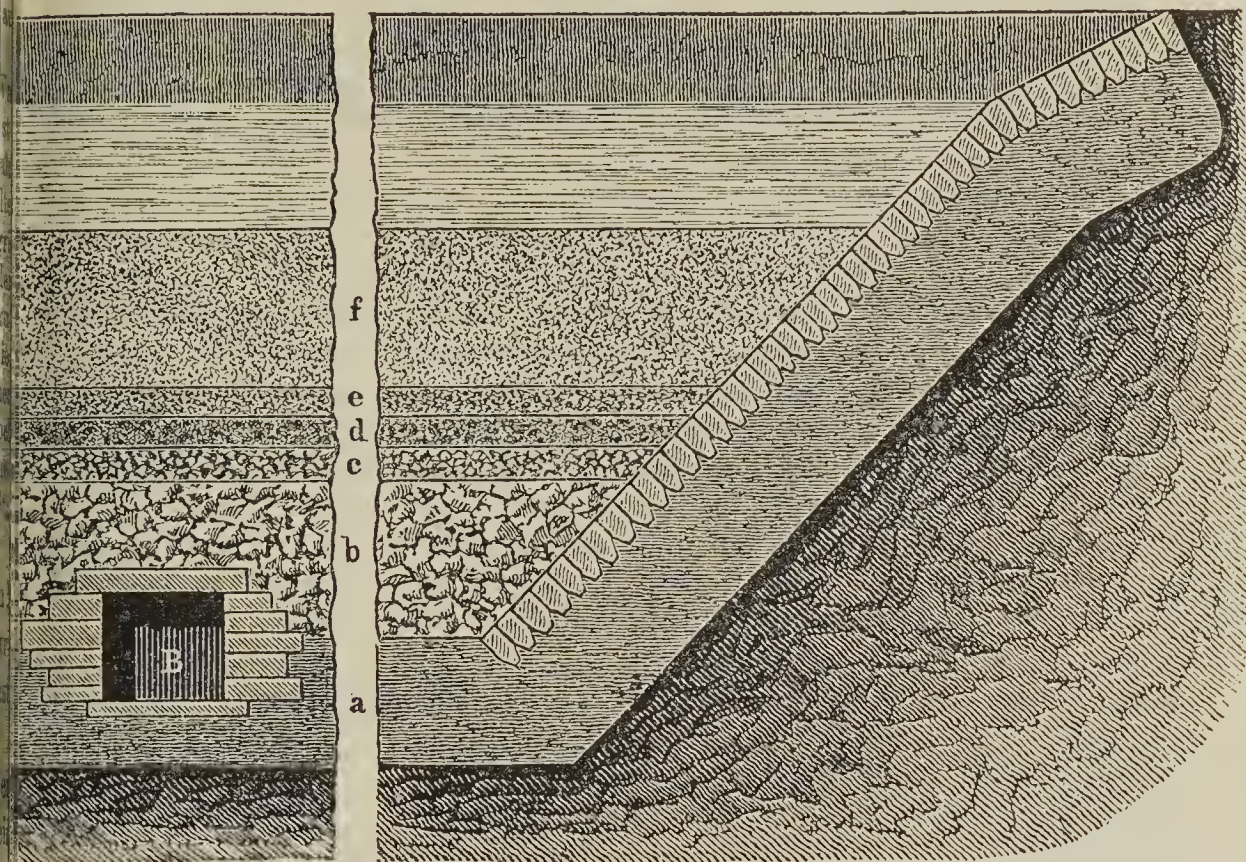
Für die Beurtheilung dieser Filter ist zu berücksichtigen, dass das Wasser enthaltenen Fäulnisstoffe durch die Filtration nur dadurch entfernt werden können, dass diese durch Adsorption sorbirt oder oxydirt werden. Die Adsorptionsfähigkeit der Filter ist aber mit Ausnahme der Kohle nur gering, eine Oxydation

am Boden stattfindet, ist nur bei reichlichem Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs möglich. Bleibt jedoch die Filterschicht fortwährend mit Wasser bedeckt oder sind die Filter so angeordnet, so kann nur der im Wasser selbst gelöste Sauerstoff auf die organischen Stoffe übertragen werden, also immerhin nur eine beschränkte Menge.

Hieraus ergibt sich die Nothwendigkeit einer häufigen Lüftung und Reinigung solcher Hausfilter; geschieht diese nicht, so muss das Wasser früher oder später durch die Filter verschlechtert werden, statt verbessert. Es sind ferner alle Filter mit organischen Stoffen wie Baumwolle, Filz, Wolle, Schwämmen, da diese die Fäulnis begünstigen, nicht zu empfehlen. Die erst neuerdings aufgestellte Forderung, die organischen Keime aus dem Wasser zu entfernen, wird von keinem Filter dauernd erfüllt; die Leistungsfähigkeit derselben ist sehr gering.

Filtern des zur Versorgung ganzer Städte erforderlichen Wassers dienen Sandfilter. Fig. 309 zeigt den Durchschnitt eines Wasserfilters. Der Boden besteht z. B. aus einer 60 cm dicken Lage Thonschlag *a*, die Umfassungen

Fig. 309.



sind mit 20 cm dicken Steinen trocken gepflastert. Die direct auf den Thonschlag liegenden Filterstoffe bestehen aus 75 cm grossen kantigen Bruchsteinen *b*, 15 cm grossen Steinen *c*, 15 cm grobem Kies *d*, 15 cm feinem Kies *e* und 75 cm Sand *f*. Im Thonschlag, halb in der Lage von grossen Steinen liegen zwei Kanäle *B* von 1 m Breite und 60 cm Höhe zum Sammeln des filtrirten Wassers. Die Sandhöhe eines jeden Filters ist 61 m lang und 31 m breit; die Wasserhöhe beträgt

Die Filtrirgeschwindigkeit schwankt bei den vorhandenen Sandfiltern zwischen 1,4 und 2,5 Stunden; offenbar beansprucht jedes Wasser zur Erreichung einer guten Filtration einen bestimmten Sand eine besondere Filtrirgeschwindigkeit. So sind unter sonst gleichen Umständen für 1 qm Filtrirfläche 3,5 cbm Themsewasser, aber nur 1,7 cbm Elbwasser in 24 Stunden zu filtriren, weil dieses weit mehr fein vertheilten Schmutz enthält. Das trübe Wasser geht bei einer richtigen Filtration mit so geringer Geschwindigkeit durch den Sand, dass man die feinen Schmutztheilchen, obgleich es weit kleiner als die Zwischenräume der Sandkörner Gelegenheit findet, an einem der Sandkörner haften zu bleiben. Je feiner und zahlreicher die Schmutztheilchen eines Wassers sind, um so feiner muss der Sand und namentlich langsamer muss die Filtrirgeschwindigkeit sein. Die beste Korngrösse des Sandes ist 0,5 mm und zwar ist der Filtersand um so besser, je gleichmässiger das Korn ist. Ein Sand mit feinerem Korn enthält, ist nicht wohl zu gebrauchen, da derselbe durch den Druck leicht fest und schwer durchlässig wird.

Die Erhaltung eines Filters ist es erforderlich, dass die suspendirten Theilchen in der Filterschicht zurückbleiben und nicht in die tieferen Schichten eindringen. Dieses geschieht namentlich leicht in der ersten Zeit nach der Reinigung, weil dann die Sandoberfläche noch sehr uneben ist. Die auf dem Filter herrschende Druckhöhe sollte daher bei einem gereinigten Filter gering sein; hat sich erst eine Haut auf dem Filter gebildet, so kann der Druck bis 1 m sein; der stärkere Druck hat leicht einen Durchbruch zur Folge.

Wenn die Leistung des Filters zu gering geworden, so wird dasselbe trocken gelegt, die obere Schicht von 1 cm Dicke abgehoben und gewaschen. Namentlich im Sommer bildet sich oft auf dem Filter eine kaum 1 mm dicke Schicht, die fast nur aus Diatomeen (Pleurosigma,

Synedra u. s. w.) besteht und wegen ihrer Schwerdurchlässigkeit eine Reinigung nöthig macht.

Die Wirkung dieser Sandfiltration beschränkt sich auf theilweise Oxydation gelösten organischen Stoffe und auf Abscheidung der schwebenden Stoffe; von letzteren namentlich auch die Bakterien und Pilzkeime, besonders die Krankheitskeime, zur Abscheidung werden. Bei der Sandfiltration werden die Bakterienschwärme durch ganz reinen Sand in ihrer Vorwärtsbewegung nur zuerst ein wenig gehemmt, kommen alsdann aber um so leichter zum Vorschein, so dass das filtrirte Wasser oft mehr Keime enthält als das unfiltrirte. Die Leistungsfähigkeit der Leistungen verliert sich langsam. Besser wirken gleich von Anfang an sterilisirte Sande, und unter diesen wieder verdienen diejenigen den Vorzug, welche längere Zeit in einem der grossen Behälter an der Filtration Theil genommen hatten. Besonders auffällig war an solchem Sande bemerkenswerth, dass er sich nicht mehr scharf, sondern anfehlte. Unter dem Mikroskop gab sich zu erkennen, dass die einzelnen Körnchen weniger vollständig von einer schmutzig erscheinenden Hülle umgeben waren, welche beim Erhitzen leicht zerstört wurde und neben organischer Substanz auch ein wenig Eisengehalt hielt. Dass dieser Ueberzug zum grössten Theile sich durch Anhängen von Bakterienkeimen gebildet hatte, stellte sich bei der bakterioskopischen Prüfung als unzweifelhaft heraus. Wurde aus irgend einem Filter eine Sandprobe entnommen, mit sterilisirtem Wasser abgespült und das Spülwasser nachher untersucht, so enthielt dasselbe immer ungeheure Mengen von Keimen. Die ganze Sandschicht war also von demselben reichlich inficirt. Die Infektion war keine gleichmässige; sie nahm von der oberen Grenze gegen die untere rasch, dann immer langsamer ab. Als Beispiel folgt der Befund aus einem der grossen Filter nach 1 $\frac{1}{2}$ jähriger Betriebsdauer. Die Dicke der übrig gebliebenen Sandschicht betrug 30 cm. Bei der Reinigung des Filters wurden gefunden in 1 k Sand:

1. entnommen aus einem der Schmutzhaufen	5028 Millionen Keime
2. entnommen an der Oberfläche des gereinigten Filters	734 „
3. entnommen in 10 cm Tiefe unter der Oberfläche	190 „
4. entnommen in 20 cm Tiefe unter der Oberfläche	150 „
5. entnommen in 30 cm Tiefe unter der Oberfläche	92 „
6. entnommen aus dem feinen Kies unter der Sandschicht	68 „

Der bei der Filtration des Spreewassers auf der Sandoberfläche zurückbleibende Schlamm ist vermöge seiner eigenartigen Zusammensetzung aus vorwiegend organischen Stoffen als Nährboden zu betrachten, in welchem durch die eingelagerten Keime ein nach Maass der Temperatur geregelter Fäulnisprozess unterhalten wird. Die nächste Folge davon ist eine sehr starke Vermehrung der Mikroorganismen. Viele derselben sind mit Eigenschaften ausgestattet, ein wasserreiches Nährmittel zu sein. Sie vermögen daher selbständig ihren Zusammenhang mit der Schmutzdecke zu lösen und selbst in grossen Schwärmen wieder zu verlassen. Von nun ab steht dem weiteren Vordringen der Keime nichts mehr im Wege. Der sterile Sand kann ihnen kein Halt gebieten. Auf den glatten Körnchen bleibt nichts hängen, und so erklärt sich die anfänglich so räthselhafte Erscheinung, dass beim Filtriren durch sterilen Sand das Spreewasser lange Zeit hindurch ohne eine Verminderung sogar eine Bereicherung an Mikroorganismen erfuhr, auf eine ganz einfache Weise. Auf das durch starke Erhitzung völlig steril gemachte Probefiltrat nachdem vorher die Ausfüllung des Porenvolumens mit sterilem Wasser stattgefunden hatte, wurde das Spreewasser gebracht und dessen Filtration nach eintägigem Ablagern begonnen. In dem Probefiltrat wurden gefunden entwicklungsfähige Keime:

	vor der Filtration	nach der Filtration		vor der Filtration	nach der Filtration
am 2. Tage	13 500	97 900	am 12. Tage	1320	29 900
„ 6. „	13 860	205 000	„ 16. „	1803	4 920
„ 10. „	3 120	17 825	„ 22. „	1120	2 350

Vorgänge dieser Art können sich, nachdem die Verschleimung des Sandes stattgefunden hat, nicht mehr wiederholen. Sobald Mikroorganismen ihren Herd, die Schmutzdecke, gefunden haben, gerathen sie in Zonen, welche wegen der überall vorhandenen Aufhängepunkte für sie durchlässig sind. Sie vermögen deshalb, von Ausnahmen abgesehen, nicht in den Sand einzudringen und sammeln sich in den obersten Partien in grosser Menge an, wo sie für weitere Nachzügler einen vortrefflichen Fang bilden. Darnach gewinnt die Filtration an der zulässigen Filtrirgeschwindigkeit Bedeutung: man darf den Wasserstrom nicht zu stark anwachsen lassen, dass er im Stande sei, von dem unteren Sande grössere Mengen von Keimen abzuspülen. Besteht man auf möglicher Keimfreiheit, so dürfen die Filtrirgeschwindigkeiten 30 mm in der Stunde selten übersteigen. Neuere Versuche haben festge-

pathogenen Bakterien bez. der Krankheitskeime durch die Filter hindurchgehen¹⁾. Wenn ein unverdächtigtes Quell- und Tiefbrunnenwasser zur Verfügung steht, ist es vor dem Wasser — auch das filtrirte — vor dem Genuss zu kochen.

Wichtig ist neuerdings die Abscheidung des Eisens aus dem Ferrobicarbonat und Wasser, welches für technische Zwecke oder Wasserversorgungsanlagen verwendet werden soll. Wie Fig. 310 zeigt, lässt man das Wasser durch eine Brause (Blaue) mit 1 mm weiten Löchern fallen, wo sich durch Sauerstoffaufnahme Eisenhydrat ausscheidet, welches durch das Sandfilter zurückgehalten wird (J. 1898, 450).

(chemische Fällung²⁾). Zur Reinigung des für technische Zwecke bestimmten Wassers (vgl. S. 358) sind folgende Verfahren zu empfehlen.

Erhitzen von Wasser werden die Bicarbonate von Calcium und Magnesium entweicht die sog. halbgebundene Kohlensäure, kohlensaures Calcium und Magnesium fallen aus; nur etwa 35 mg Calciumcarbonat und 100 mg Magnesium bleiben in Lösung. Die sog. veränderliche Härte des Wassers wird also meist vermindert. Bewegung beschleunigt die Abscheidung. Enthält das Wasser Ferrobicarbonat, so wird dieses als Ferrihydrat abgeschieden.

Wie dieses in den meisten Fabriken der Fall ist, Dampf zur Verfügung, ist es vortheilhaft, diesen mit dem Wasser in unmittelbare Berührung zu bringen,

Fig. 310.

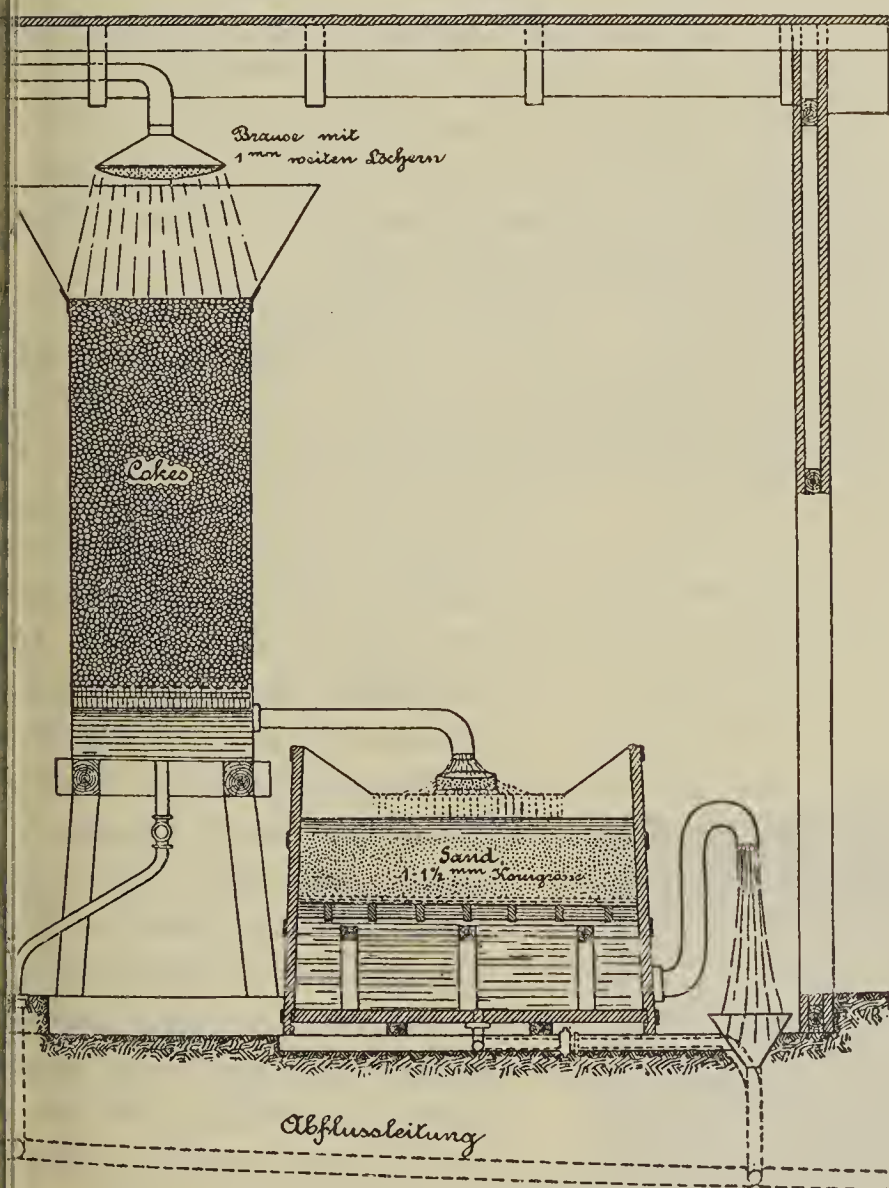
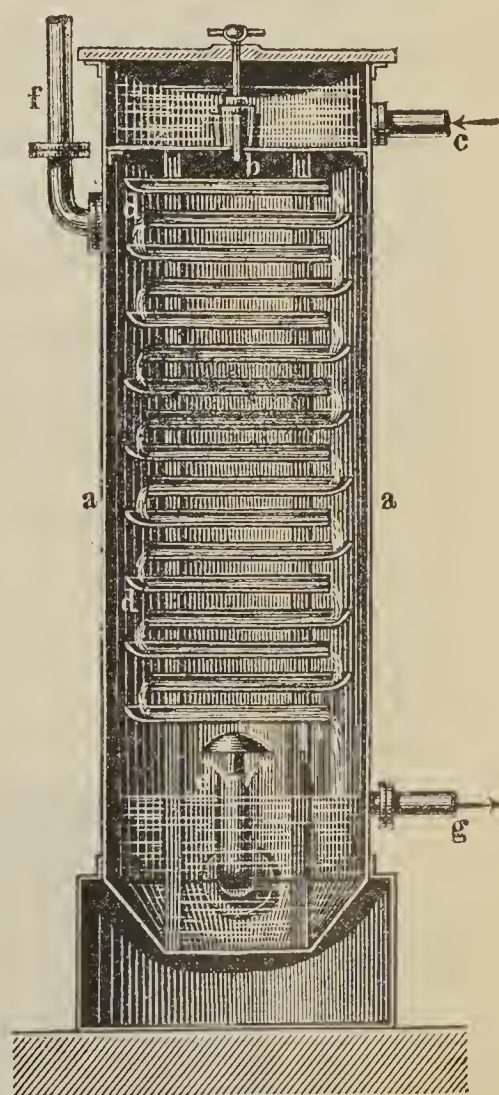


Fig. 311.



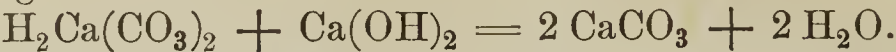
z. B. Fig. 311 zeigt. Der Dampf tritt durch Rohr e ein, der etwa nicht entweicht durch Rohr f. Das aus dem Rohr c eintretende Wasser fließt

führlich in Ferd. Fischer: Das Wasser, 3. Aufl. (Berlin, 1900).

1. Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 221.

bei entsprechender Stellung des Hahnes *b* über die Teller *d* entsprechend durch *g* ab.

Derselbe Erfolg wird erzielt durch Zusatz von Kalkmilch:



Gleichzeitig werden aber auch die Magnesiumverbindungen zersetzt unter Ausfallung von Magnesiumhydrat.

Ein Brunnenwasser, welches zum Speisen des Dampfkessels und zum Bierbrauen verwendet werden musste, wurde durch den Abdampf einer kleinen Maschine auf 40° bis 50° erhitzt, dann in einem offenen 6 cbm fassenden Kasten mit der durch einige Vorversuche ermittelten Menge zu einem steifen Brei gelöschten Kalk durch Umrühren gut gemischt und nach erfolgten Absetzen des Niederschlages gebraucht. Die vom Verf. ausgeführte Analyse des Wassers ergab vor (I) und nach der Reinigung (II) im Liter folgende Bestandtheile:

	I	II
Chlor	152 mg	153 mg
Schwefelsäure	216	208
Salpetersäure	71	70
Salpetrige Säure	Spur	Spur
Ammoniak	fast 0	0
Organische Stoffe	51	28
Kalk	322	172
Magnesia	45	7
Davon durch Kochen fällbar		
Kalk	176	Spur

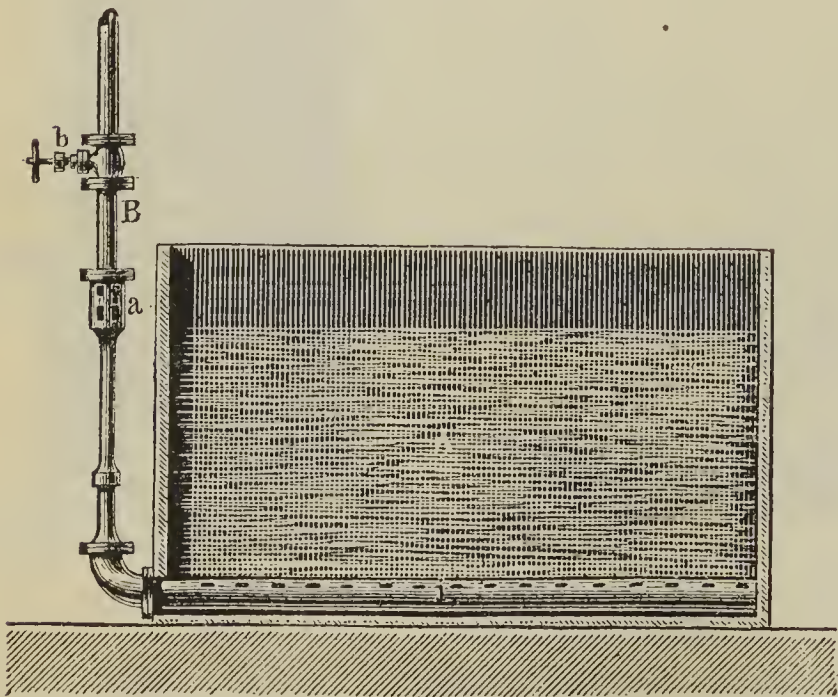
Es ist darauf zu achten, dass nicht zu viel Kalk zugesetzt wird, da ein derartiges Wasser z. B. bösen Kesselstein gibt, wie Verf. gezeigt hat (vgl. J. 1885, 942).

In gleichem Sinne wirkt Aetznatron, nur zersetzt das gebildete Calciumcarbonat gleichzeitig eine entsprechende Menge der anderen Calciumsalze. In den meisten Fällen ist aber vortheilhafter die Verwendung von Soda. Schmelzalkali zersetzt sich mit Soda nach folgender Gleichung:



In ähnlicher Weise werden auch die übrigen Calcium- und Magnesiumverbindungen als Carbonate gefällt unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden leicht löslichen Natriumsalze. Enthält das Wasser viel Bicarbonate und Magnesiumverbindungen, so

Fig. 312.



den 2 bis 8 cbm fassenden Kasten (Fig. 312) aus Kesselblech gefertigt. Die obere Hälfte voll Wasser laufend, wird das Wasser womöglich durch den Abdampf einer kleinen Maschine in einem Vorwärmer, in welchem es erwärmt ist, fñgt die für die Fällung erforderliche Menge Kalk (am bequemsten als Brei) und die abgewogene Soda hinzu; dann öffnet man das Dampfventil *b* des Körtungs-Gebläses *B*, damit die bläseartige und aus dem durch das Rohr *i* entweichende Luft die Mischung kräftig mischt. Nachdem auch das übrige Wasser zur Fällung gestellt nach etwa 5 Minuten das Gebläse ab. Die vollständige

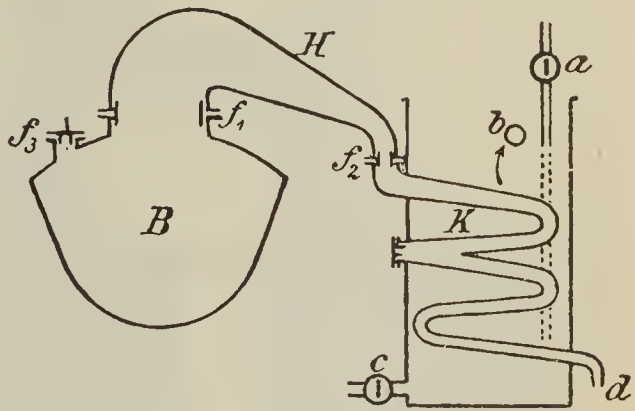
Fällung des Wassers erfolgt dann innerhalb 10 bis 20 Minuten; war das Wasser vorher erwärmt, so sind 30 bis 40 Minuten erforderlich. Die Klärung wird etwas

n im Kasten stets ein Theil des Niederschlages von früheren Fällungen
ot. Das gereinigte Wasser soll gutes rothes Lackmuspapier nach etwa
en bläuen und mit Oxalsäure höchstens eine schwache Trübung geben.
m nicht nur zum Speisen der Dampfessel, sondern auch zum Waschen,
ir Bierbrauereien und andere technische Verwendungen vollkommen brauch-
orzug, den die übrigen Reinigungsverfahren nicht haben.

stillation¹⁾. Die Reinigung des Wassers durch Destillation ist für
Arbeiten und für die Wasserversorgung der Schiffe besonders wichtig. In
Maassstabe verwendet man zur Herstellung von wirklich reinem Wasser einen
en Destillirapparat mit kupferner, gut verzinnter Blase *B* (Fig. 313),
Helm *H* und ebensolcher Kühlschlange *K*; die Verbindungsflanschen f_1, f_2
erschlussstück f_3 der Füllöffnung wer-

ander passend geschliffen, und es wird
auche des Apparates keinerlei Dich-
nen dieselben gebracht. Blase, Helm
ehlange werden innen nie mechanisch
und mit den Händen angegriffen.
wird die Einführung von Fett und
substanzen vermieden, während sich
at immer im Laufe der Zeit mit einer
Einwirkung von Wasser und Wasser-
derstehenden Schicht belegt. Soll
werden, so wird die Blase mit Wasser

Fig. 313.



und mit Wasser beschickt. Das Wasser aus dem Kühlgefäß wird bei *c*
abgelassen. Nun wird gefeuert, bis der Dampf aus der Kühlschlange etwa
lang bei *d* abströmt. Daraufhin lässt man nach Abschluss des Hahnes *e*
Wasser durch Oeffnen des Hahnes *a* ein-, und in üblicher Weise bei *b* ab-
Das Kühlwasser soll nahe an dem Punkte eintreten, wo die Kühlschlange
gefäß verlässt. Bei dem Durchströmen von Wasserdampf werden in Helm
chlange die organischen Keime getödtet und gleichzeitig von der inneren
Apparattheile die im Wasser löslichen Theile gelöst und mit allfälligen
gerungen u. dgl. mechanisch gewegewaschen. Während das Wasser gut
sst man bei *f* eine kleine Menge übermangansaures Kali ein und beginnt
iche Destillation. Die organischen Substanzen werden hierbei bis zu Kohlen-
lirt. Von dem Destillat wird ein Bruchtheil, der noch flüchtige Ammoniak-
Kohlensäure enthalten kann, als „Vorlauf“ getrennt aufgefangen. Nunmehr
Hauptproduct bei sehr schwachem Feuer abdestillirt. Der Rest, welcher
er Dosirung des Hypermanganates eine eben noch erkennbare rosenrothe
aben soll, ist wegzugiessen. (J. prakt. 60, 580.)

Meerwasser für den Schiffgebrauch durch Destillation zu reinigen,
cksichtigen, dass dazu nur möglichst wenig Brennstoff verwandt werden darf,
pparat einen möglichst kleinen Raum einnimmt und dass das erhaltene Wasser
ernung des sog. Blasengeschmacks einigermaassen schmackhaft gemacht werden

edepunkte des Wassers bei verschiedenen Barometerständen in Normalgraden,
lberhöhen auf 0°, Dichte 13,5959, 45° geogr. Breite reducirt:

Barometerst.	Siedepunkt	Barometerst.	Siedepunkt	Barometerst.	Siedepunkt
720 mm	96,924°	730	98,498°	760 mm	100,00°
	97,325	740	98,880	770	100,365
	97,721	750	99,258	780	100,726
	98,112		99,631	790	101,083

muss. Die Schiffe der deutschen Kriegsmarine wurden mit Destillirapparaten, welche der Besatzung entsprechend in drei Grössen angefertigt wurden und 1,25 bis 5 cbm destillirtes Wasser lieferten. Wie die beiden rechtwinklig zueinander gedachten senkrechten Schnitte Fig. 314 und 315 zeigen, besteht derselbe aus zwei 0,4 m weiten Cylindern *A* und *B*. Der in einem besonderen Kessel erzeugte Dampf tritt durch das Rohr *d* in das von dem zu destillirenden Wasser umgebenen

Fig. 314.

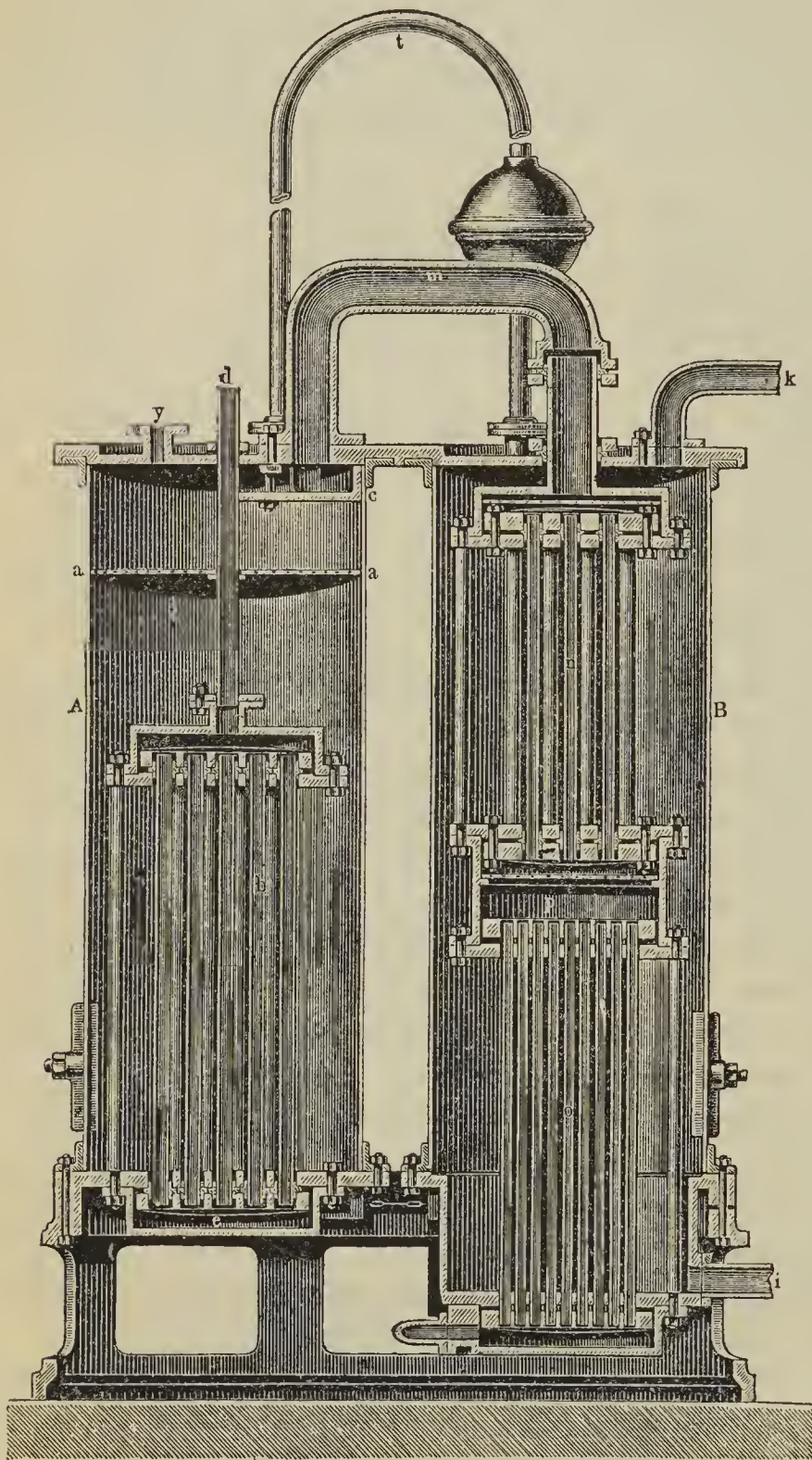
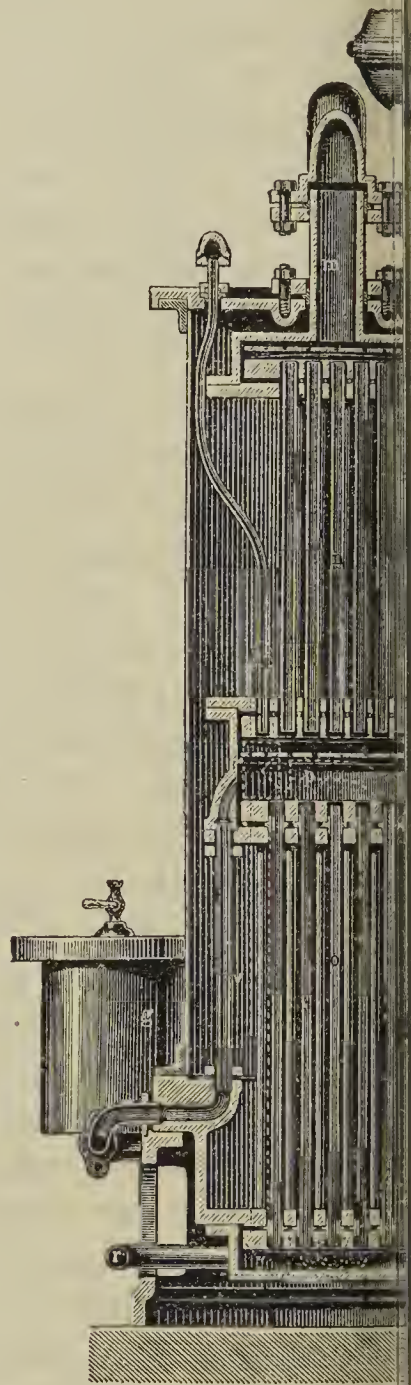


Fig. 315



Netz *b* des Cylinders *A*. Das gebildete Condensationswasser sammelt sich im Behälter *e* und fliesst von hier, nach entsprechender Zurückhaltung des Dampfes, aus dem Gefäss *g*, aus welchem dasselbe, wenn es heiss gebraucht werden soll, durch ein Rohr abgelassen wird, während das übrige durch das Rohr *v* zum Kühler *o* fliesst. Ein Wasserstandsglas zu beobachtende Stand des zu destillirenden Wassers, welches das Kühlgefäss *B* vorgewärmt durch das Rohr *l* zufliesst, wird so geregelt, dass der Wasserdampf zur Abscheidung des etwa mitgerissenen Seewassers zunächst auf einer kupfernen Siebplatte *a* streichen, dann gegen die Platte *c* stossen muss, bevor

n in den Röhrenkühler n gelangt. Das hier verdichtete Wasser fließt zur Kühlung gemeinschaftlich mit dem durch das Rohr v zugeführten Condensat von p aus durch den Röhrenkühler o , um entweder aus dem Rohr r direct oder durch s zu einem mit Thierkohle gefüllten einfachen Filter geleitet.

Das erforderliche Kühlwasser tritt durch das Rohr i ein und fließt durch k nachdem der zum Destilliren erforderliche Theil durch ein Rohr abgeführt. Die aus dem Kühlwasser beim Erwärmen entweichende Luft wird durch das freie Dampfraum des Destillirapparates geleitet, damit sie sich in dem aus dem abgekühlten Dampfe verdichteten Wasser löst und dasselbe schmackhaft macht.

Rohransatz y lässt man ausserdem den Retourdampf der Dampfpumpe einströmen, auch diesen für die Wiedergewinnung auszunutzen. Ehe das so erhaltene Wasser in die Trinkwasserkasten abfloss, musste es noch ein mit Knochenkohle gefüllter Filter durchströmen. War es aus dem Dampfe der Hauptkessel gewonnen, so enthielt es häufig einen leicht süßlichen, faden Geschmack, der von dem Mineralöl her, mit dem die dampfführenden Theile der Maschine geschmiert werden.

Die hieraus entstehenden Oeldämpfe gehen mit in die Maschinencondensatoren, schlagen sich dort ebenfalls nieder, treten mit dem Speisewasser in die Kessel, verdampfen hier zum Theil wieder und gelangen in den Destillirapparat und in das gewonnene Trinkwasser, das trotz der Filtration noch Spuren davon enthält.

Diesen Uebelstand kann man bei den neuen Destillirapparaten von Pape & Henneberg (Fig. 316 und 317) vermeiden. Dampf aus einem der Hauptkessel durchströmt eine kupferne Heizschlange und bringt das sie umgebende reine Seewasser zum Verdampfen. Das in den Heizröhren aus dem Kesseldampfe entstehende Condenswasser wird wieder zum Speisen der Kessel gebraucht und fließt deshalb in die Speisewassercisterne ab. Der aus dem Seewasser gebildete Dampf wird in einen eigentümlichen Oberflächencondensator und dann in einen Filter geleitet. Der Condensator (Fig. 318 u. 319 S. 370) besteht aus einer Anzahl flacher Elemente, welche durch eine Mittelwand getrennt, oben und unten spiralförmig angeordnete Kammern enthalten. Zwischen die einzelnen

Fig. 316.

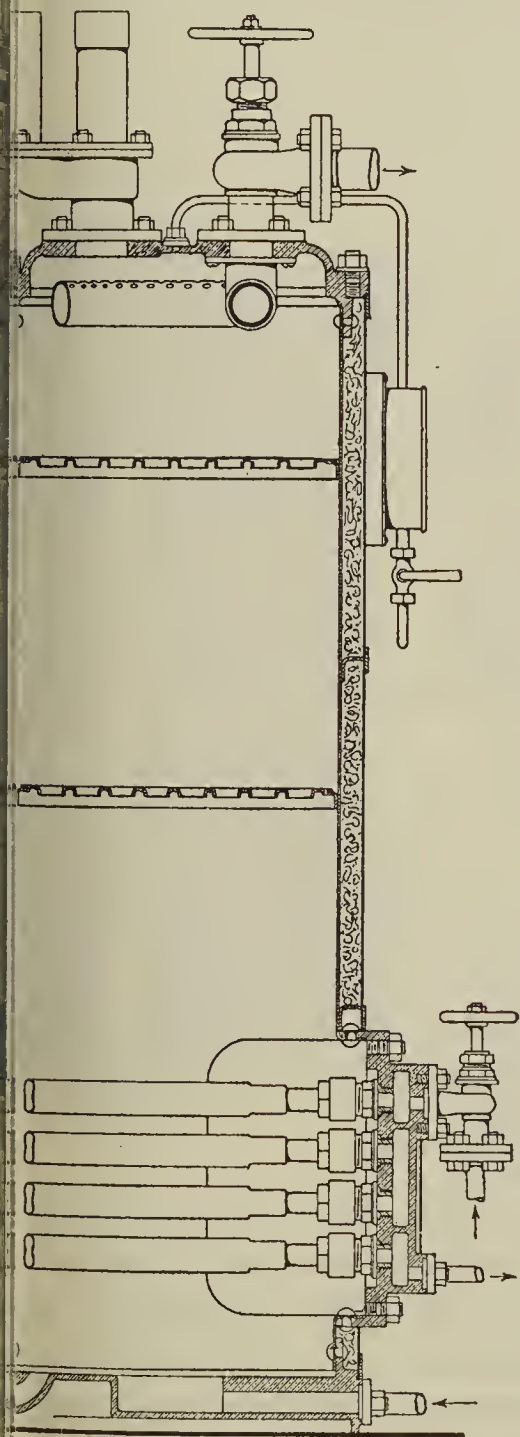
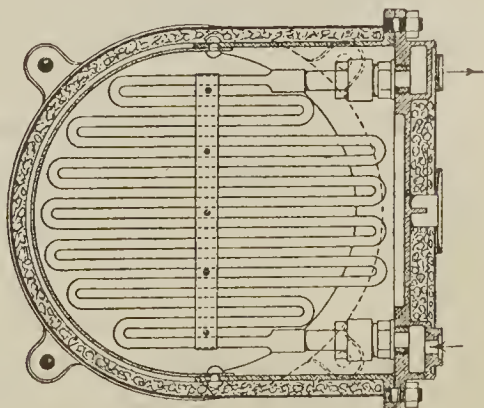


Fig. 317.



Elemente werden dünne verzinnte Kupferscheiben mit Papierdichtung gelegt. unten zugeführte Kühlwasser geht vom Umfange bis zur Mitte der unteren Spirale des untersten Elementes, steigt dort durch eine Oeffnung in der trennenden Kupferplatte in die untere Kammer des zweiten Elementes, die es von der Mitte nach dem Umfange hin durchfließt, steigt durch den hier befindlichen Kanal in die untere Kammer des dritten Elementes, bis es endlich zum Umfange des untersten Elementes gelangt. In dem entgegen gesetzten Weg macht das Dampf; es steigt die untere Kammer der Elemente und hierbei

Fig. 318.

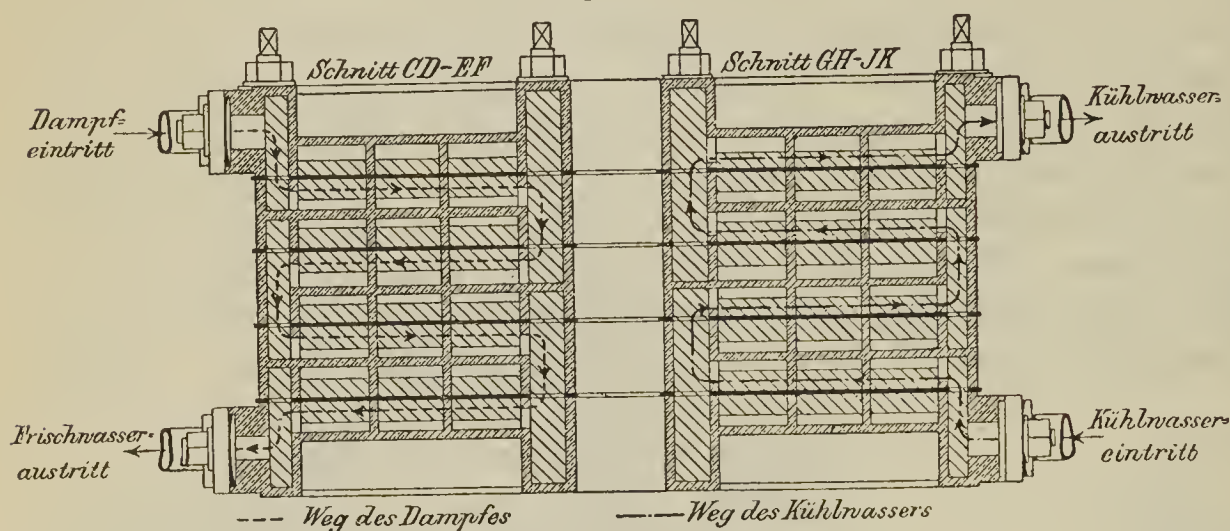


Fig. 319.

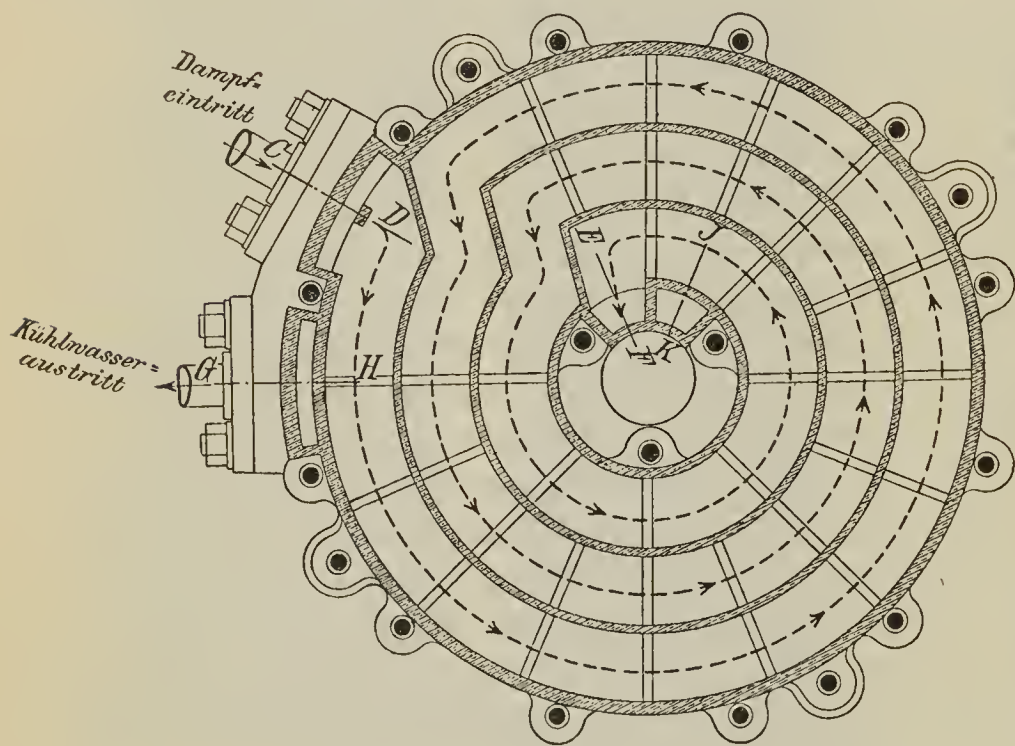
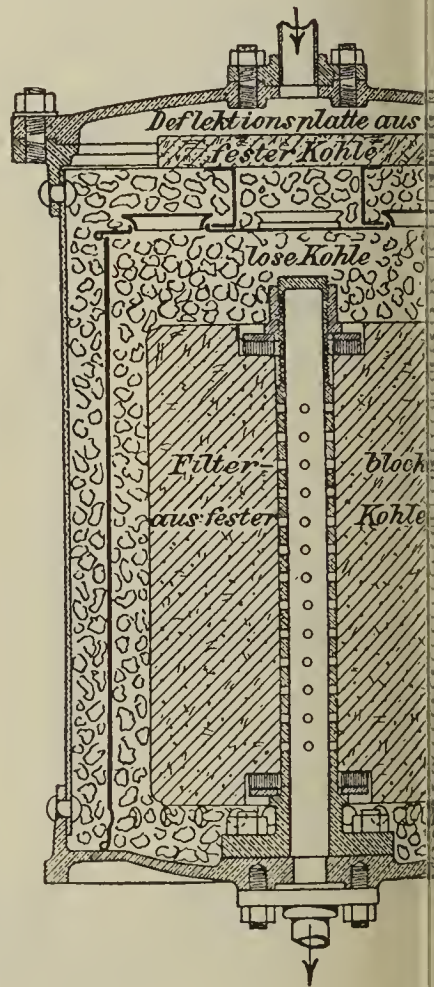


Fig. 320.



Wärme durch die dünnen Kupferplatten an das darüber befindliche Kühlwasser ab, bis er unten als Wasser herauskommt. Diese Wärmeabgabe wird besonders dadurch begünstigt, dass die Kammerboden nicht glatt, sondern von Querrippen durchzogen sind, von denen sowohl das Wasser wie der Dampf beständig umgerührt werden. 4 Platten von 0,56 qm Kühlfläche enthaltenden Condensator sind stündlich eine Kühlfläche 270 k Dampf von 116,3° in Wasser von 13,6° verwandelt worden, wenn das Wasser nur 2,9° wärmer war als das eintretende Kühlwasser. In dem zugehörigen Filter (Fig. 320) tritt das Wasser oben ein und wird durch die feste Kohlenplatte gleichmäßig auf die lose Kohle vertheilt. Es durchfließt den äusseren Ringraum zwischen dem emaillirtem Eisenblech bestehenden Einsatzgefässe und dem Filtergehäuse und darauf in den inneren Ringraum zwischen Einsatzgefäss und Filterblock, um

es von der losen Kohle vorgereinigt ist, auch den festen Kohlenblock zu rein. (J. 1898.)

Wasserleitungsröhren¹⁾. Gute Wasserleitungsröhren müssen sich chemisch möglichst indifferent verhalten. Namentlich darf das Röhrenmaterial fließenden Wasser keine schädlichen (giftige Metalle) oder unangenehmen Stoffen (Eisen, faulendes Holz) ertheilen und soll weder von diesem noch von der Feuchtigkeit und anderen äusseren Einflüssen angegriffen und zerstört werden. Ueberwerth ist eine geringe Wärmeleitungsfähigkeit des Röhrenmaterials, um von fließenden Wasser im Sommer die Wärme, im Winter die Kälte möglichst abzuführen. Wasserleitungsröhren müssen ferner vollkommen dicht sein und hinreichende Festigkeit gegen inneren und äusseren Druck besitzen.

Eisenröhren ertheilen dem Wasser leicht einen unangenehmen Geschmack und sind unbrauchbar.

Röhren aus endlosem Papier, welches in Steinkohlentheer oder Asphalt getränkt ist, sind bewährt, sind aber bis jetzt sehr wenig in Gebrauch.

Eisenröhren sind überall da zu empfehlen, wo die Röhren keine Erschütterungen und grossen Druck auszuhalten haben.

Eisenerne Rohre müssen heiss getheert werden, da sie sonst durch Rostbildungen unbrauchbar verengt oder aber zerfressen werden können. Verzinkte Eisenrohre sind bei vielen Wässern recht gut, Chloride begünstigen die Lösung des Zinks.

Eisenröhren sind gut aber theuer; man verwendet daher für Hausleitungen in der Regel Bleirohre. Schon die alten Römer verwendeten Bleirohre, machten aber auch die Erfahrung, dass Blei vom Wasser zuweilen angegriffen wurde. Bleirohre sind vor der Berührung mit Cementmörtel zu schützen, da sie hierdurch zerstört werden. Das durchgeleitete Wasser enthält Blei, wenn es freie Kohlensäure oder Ammoniak enthält; Chloride, Nitrate, organische Stoffe begünstigen die Lösung des Bleies, kohlensaures Calcium verhindert die Lösung. Zudem bildet das Blei von dem Wasser anfangs angegriffen, bald bildet sich aber eine unlösliche Schmelze, welche das Blei vor weiteren Angriffen schützt. In der Regel ist die Verwendung der Bleirohre ganz unbedenklich; die Entscheidung, ob Bleirohre angewendet werden dürfen, sollte nur auf Grund der Wasseranalyse gefällt werden.

Künstliches Mineralwasser²⁾. Die Darstellung desselben geschieht allmählich durch Sättigen des mit den betreffenden Stoffen versetzten Wassers mit Kohlenstoff unter Druck in bestimmten Apparaten und Auffüllen des fertigen Mineralwassers in luftdicht verschlossene Flaschen. Die Kohlensäure wird entweder mittelst des Apparats eingepresst (Pumpenapparate) oder aber man entwickelt die

¹⁾ 1884, 1076; 1885, 934; 1887, 415 u. 1127; 1888, 569; 1889, 518; Fischer: Chemie der Wasser S. 311.

²⁾ Da sämtliche in der Natur vorkommende Quellwässer Mineralstoffe enthalten, so sind streng genommen alle als Mineralwasser anzusehen. Im gewöhnlichen Leben bezeichnet man mit diesem Namen nur diejenigen Quellwässer, welchen man heilkräftigende Wirkungen auf den menschlichen Organismus zuschreibt, sei es in Folge der höheren Temperatur, oder gelösten Bestandtheile. Haben die Mineralwässer eine höhere Temperatur, als der Ort der Entstehung entspricht, z. B. Aachen, Carlsbad, so nennt man sie Thermen, enthalten sie Schwefelwasserstoff oder Sulfide, so werden sie als Schwefelwässer, sind sie reich an Kohlensäure, als Sauerlinge bezeichnet. Ein stark magnesiahaltiges Wasser nennt man Bitterwasser, eisenhaltiges Stahlwasser, natriumbicarbonathaltiges alkalisches Mineralwasser u. s. w.

Der Gedanke, Mineralwasser künstlich zu erzeugen, wird Thurneisser (1560) zuerst ausgesprochen; ein einigermaassen brauchbares Product war aber erst dann zu erreichen, nachdem Berthollet (1750) den Vorschlag machte, in verschlossenen Gefässen Soda und Salzsäure zu mischen, um eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung zu erhalten. Priestley schlug 1772 vor, Wasser mit Kohlensäure zu sättigen und 1774 veröffentlichte Bergmann bereits Vorschriften zur Herstellung des Mineralwassers von Selters und Pyrmont auf Grund entsprechender Versuche. Er zeigte bereits, dass der erfrischende Geschmack der Sauerlinge von dem darin enthaltenen „phlogistischen Gas“ (Kohlensäure) herrühre. Vgl. Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 340; Hirsch und Siedler: Fabrikation der Mineralwässer (Braunschweig, 1897).

Kohlensäure in verschlossenen Gefässen, so dass sie durch ihren eigenen Druck presst wird (Selbstentwickler); neuerdings verwendet man vortheilhaft flüssige Kohlensäure (J. 1885, 947).

Von den zur Herstellung künstlicher Mineralwässer erforderlichen Stoffen ist Wasser in erster Linie. Für Wässer, die zu Heilzwecken bestimmt sind, ist selbstverständlich nur destillirtes Wasser zu verwenden, während für die, lediglich Genuss dienenden Brausewässer ausser destillirtem Wasser ausschliesslich ein tadelloses Wasser verwendet werden darf. Hoffentlich wird dem Unfuge, dass unwissende oder leichtgläubige Mineralwasserfabrikanten für diese Wässer das ihnen am bequemsten zugänglich noch so stark verunreinigte Brunnen- oder Flusswasser nehmen, durch entsprechende Strafen gesteuert, da neuerdings nachgewiesen ist, dass die Spaltpilze des sog. Selters selbst nach 7 Monaten entwicklungsfähig sind (J. 1887, 1131).

Die Kohlensäure muss rein sein. Nach der Gleichung:



geben 84 g Magnesit und 98 g Schwefelsäure, 120 g schwefelsaures Magnesiumbittersalz und 44 g oder 22,3 l Kohlensäure. Dieselbe Menge Kohlensäure wird erzeugt durch 100 g reinem Marmor oder reiner Kreide, während von Dolomit, je nach der Zusammensetzung desselben, etwa 90 bis 95 g erforderlich sind. Bei der Wahl dieser Carbonate ist zu berücksichtigen, dass Magnesit die beste Kohlensäure liefert, Marmor bisweilen, Dolomit häufiger, aber stets organische Stoffe enthalten, welche der Kohlensäure einen unangenehmen Geschmack ertheilen, der nur schwer, zuweilen gar nicht völlig durch übermangansaures Kalium und Kohle zu entfernen ist. Ferner geht die Kohlensäureentwicklung aus Magnesit mit Schwefelsäure am gleichmässigsten vor sich, Kreide und Marmor müssen fein gepulvert und gut umgerührt werden, wenn die Zersetzung mit Schwefelsäure einigermaassen vollständig sein soll. Auch erfordert Magnesit nur einen Steigraum von 50 bis 60 Proc., Kreide aber 75 Proc. des Gesamttinhaltes des Entwicklers.

Bei der Wahl der Säure ist darauf zu sehen, dass dieselbe frei ist von Arsen. Schwefelsäure weder Schwefligsäure noch Stickoxyde enthält. Salzsäure ist oft mit Arsen Schwefelsäure, gibt allerdings mit Kohle und Marmor eine bequemere Entwicklung, Mischen mit Wasser nicht die gewünschte Wärme.

Es lösen sich im Wasser bei nachfolgenden Drucken und Temperaturen etwa folgende Mengen Kohlensäure:

		3 bis 8°	10 bis 15°	16 bis 20°
0	Atm. Ueberdruck	1 1/4	1	1
1	" "	2 1/2	2	1 3/4
2	" "	3 1/2	3	2 3/4
3	" "	4 1/4	3 3/4	3 1/3
4	" "	4 3/4	4 1/4	3 3/4
5	" "	5 1/4	4 2/3	4 1/8

Alle kohlensäurehaltigen Getränke dürfen weder mit Blei noch mit nicht gut verträglichem Kupfer in Berührung kommen, da sie sonst erhebliche Mengen dieser giftigen Metalle enthalten.

Abwasser. Die Beseitigung der Abwässer macht den Fabriken chemische Industrie oft grosse Schwierigkeiten, weil (oft irrthümlich) angenommen wird, dass diese die öffentlichen Wasserläufe verunreinigen. Eine kurze Besprechung dieser Frage ist daher hier wohl am Platze ¹⁾.

Die Verunreinigung der Wasserläufe wird besonders veranlasst durch die Abwässer des menschlichen Haushaltes, sowie durch Gewerbe und Fabriken.

Menschliche Abfälle: Die jährliche Entleerung von 1000 Personen im Durchschnitt:

	Fäces		Urin	
	Menge	Werth	Menge	Werth
Gesamtmenge	33 166 k	— Mk.	428 290 k	— Mk.
Darin Stickstoff	489 "	586,8 "	3 482 "	4178,4 "
Phosphate	687 "	103,1 "	1 725 "	258,8 "
		689,9 Mk.		4437,2 Mk.

1) Ausführlich in Ferd. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurtheilung mit besonderer Berücksichtigung der Abwässer, 3. Aufl. (Berlin, 1900.)

stellt sich unter Hinzurechnung des Kalis und unter Berücksichtigung, dass die Abtheile etwas werthvoller sind als die der festen Ausscheidungen, der theoretische Fäces von 1000 Personen auf rund 700 Mk., der des Harns auf 4500 Mk.

Dieses hohen theoretischen Düngerwerthes der menschlichen Abfallstoffe ist ihr Werth meist negativ, d. h. besonders die Bewohner der Städte müssen den diesen Landleuten oder Unternehmern erheblich zuzahlen. Ganz aussichtslos ist die Abfuhr der Abfallstoffe zu Poudrette o. dgl., da die Verarbeitungskosten den Werth der Producte übersteigen.

Die steigende Bedürfniss nach Reinlichkeit und die öffentliche Gesundheitspflege drängen zum Schwemmsystem, da nur dieses alle schädlichen und belästigenden Abfälle des menschlichen Stoffwechsels rasch und sicher aus der Nähe der Wohnungen entfernt. Dieses kann mehr geschehen, als die durch irgend ein Abfuhrsystem gesammelten Stoffe doch nur einen sehr kleinen Theil der von dem menschlichen Haushalt gelieferten Schmutzwässer abführen.

Zahlreiche Analysen ergeben dementsprechend, dass das Kanalwasser aus Städten abgeführt ebenso unrein ist als beim Schwemmsystem, dass somit beide die Flussläufe verschmutzen können.

Die Reinigung dieser Schmutzwässer durch Zusatz von Kalk, Thonerde u. dgl. verursacht lediglich Kosten, da der erhaltene Schlamm werthlos ist. Das einzige gute Reinigungsverfahren, welches gleichzeitig die düngenden Bestandtheile zum grossen Theil nutzbar macht, ist die Berieselung. Die beste und grösste derartiger Anlagen ist die der Stadt Berlin. Die Analysen des Kanalwassers ergaben im J. 1889/90:

	I	II	II	III	IV	V	VI
Suspendirt:							
Nachstand	865	1866	1283	918	925	6883	925
Rest	542	1063	874	762	673	4466	673
Procenture	25	36	12	10	15	9	15
Gelöst:							
Nachstand	1007	1058	971	1346	1265	1198	1482
Rest desselben	311	349	286	263	377	405	430
Transsaures Kali erford.	281	307	291	354	458	408	569
gebundener Ammoniak }	96	137	116	129	90	140	163
Procenture	0	0	0	0	0	0	0
Procenture	0	Spur	0	0	0	Spur	0
Procenture	50	30	84	119	168	45	60
Procenture	21	37	37	27	22	34	33
Procenture	244	261	198	191	233	195	385
Procenture	54	91	59	71	66	74	87
Procenture	239	412	230	399	210	256	323

Mittel ergeben sich an düngenden Bestandtheilen im Liter:

	1888/89	1889/90
Phosphorsäure	42 mg	48 mg
Kali	68	71
Ammoniak	131	124

zu berücksichtigen ist, dass der Stickstoff der suspendirten Stoffe gar nicht, der der festen Abtheile nicht völlig bestimmt ist. Legt man aber diese Zahlen zu Grunde, so wurden im Jahre 1889/90 auf die Rieselgüter geschafft (abgerundet):

	Menge	Werth
Ammoniak	6150 t	9 000 000 Mk.
Phosphorsäure	2500	700 000
Kali	3500	1 300 000
		<hr/> 11 000 000 Mk.

Untersuchung der Drainwässer von Wiesen ergab (mg in Liter):

	Falkenberg		Osdorf		Gross-beeren
Trockenrückstand	1090	1346	1017	1441	722
Glühverlust desselben . .	108	234	139	243	130
Ueermangans. Kali erford.	19	42	27	22	33
Ammoniak	0,9	6,4	0,8	0,4	0,9
Organisch geb. Ammoniak .	0,6	0,8	0,4	Sp.	0,3
Salpetrigsäure	4	5	0	0	0
Salpetersäure	88	228	180	231	81
Phosphorsäure	3	4	2	4	3
Chlor	186	223	206	278	189
Kali	—	—	—	—	19

Die suspendirten Stoffe werden völlig entfernt, die organischen faulenden S Ammoniak werden theils oxydirt, theils, wie auch Phosphorsäure und Kali, von d zurückgehalten und den Pflanzen zugänglich gemacht. Die Ernten sind dement sehr reich.

Verunreinigung des Wassers durch Gewerbe und Fabrik wasser von Steinkohlengruben enthält neben Kohlenschlamm oft Kochsa Eisensulfat und zuweilen freie Säure durch Oxydation von eingesprengtem Schw andere Grubenwässer je nach den vorhandenen Erzen schwefelsaures Zink u. dgl. Die Kaliindustrie liefert besonders grosse Mengen Chlormagnesium welche bis jetzt noch grösstentheils in die Flussläufe gelangen. Beschaffen Menge der flüssigen Abfälle chemischer Fabriken wechseln natürlich sehr nach Betriebes. Falls sie keine wesentlichen Mengen Gifte (besonders Arsen) e verunreinigen sie die Flussläufe viel weniger als die städtischen Kanalwässer. zu berücksichtigen, dass Industrieabwässer — abgesehen von Schlachthäu Gerbereien, auch Lumpenpapierfabriken (Milzbrand) — keine Krankheit enthalten können, somit von Aerzten überhaupt nur auf Grund des Gutachte sachverständigen Chemikers beurtheilt werden können ¹⁾.

Eis ²⁾. Eis, bez. Kälte ist unentbehrlich für Bierbrauereien, Paraffin zur Herstellung von Azofarbstoffen, von Glaubersalz aus Mutterlaugen der Me und Stassfurter Salze und vielen anderen Anlagen. Das natürliche Eis ist me mit Bakterien durchsetzt, und besonders das trübe Eis sehr unrein (J. 1895, sollte daher möglichst durch künstliches Eis oder Kälte ersetzt werden.

Wir kennen im Wesentlichen zwei Vorgänge, die mit Wärmebindung ve sind, und zwar Veränderung des Aggregatzustandes und Vergrösserung des Hiernach kann man auf folgende drei Arten Kälte erzeugen:

1. Durch Verflüssigen eines festen Körpers mittels einer Flüssigkeit (Lö Salzen) oder eines anderen festen Körpers (Kochsalz mit Schnee), also mitte Eismischungen ³⁾.

1) Besonders ausführlich in F. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, R und Beurtheilung, 3. Aufl. (Berlin, 1900).

2) Fischer: Chemische Technologie des Wassers S. 14; — G. Behrend: Kälteerzeugungsmaschinen (Halle, 1888); — H. Lorenz: Neuere Kühlmaschinen (M 1899).

3) Um für besondere Zwecke tiefe Temperaturen zu erzeugen, sind oft die Mischung Schnee mit verdünnten Säuren vortheilhaft. So gibt nach Witz ein Gemisch von 250 g l Schnee mit 250 g Salzsäure von 1,18 spec. Gew. auf 0° abgekühlt in kaum 1 Minute eine ratur von — 37,5°. 1 k Salpetersäure von der Zusammensetzung $\text{HNO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (60pro

2 Durch Ueberführung eines flüssigen Körpers (Aether, Ammoniak u. dgl.) in den
en Aggregatzustand.

3 Durch Ausdehnung gepresster Luft (Kaltluftmaschinen).

4 die chemische Industrie können nur die beiden letzteren Verfahren in Frage

Verdunstungseismaschinen. Der Siedepunkt der Flüssigkeiten ist ab-
om Druck, der auf denselben lastet; wird dieser vermindert, so sinkt auch die
tur, bei welcher die Flüssigkeit in den dampfförmigen Zustand übergeht. Führt
e Wärme von aussen zu, so muss die zum Vergasen erforderliche Wärmemenge
igkeit selbst entzogen werden, die Temperatur derselben um so tiefer fallen,
er der Druck und je niedriger der Siedepunkt der Flüssigkeit ist.

onders wichtig sind die Maschinen mit flüssigem Ammoniak, Schwefligsäure und
ure¹⁾. Die hierfür verwendeten Maschinen bestehen, wie in Fig. 321
ch dargestellt, wesentlich aus dem Verdampfer *A*, in welchem die betreffende
it verdunstet und die dazu erforderliche Wärme

en Röhren kreisenden Chlormagnesiumlösung

Die Pumpe *B* saugt das Gas an, presst es
ühler *C*, in welchem es wieder verflüssigt wird

elabei freiwerdende Wärme auf das Kühlwasser

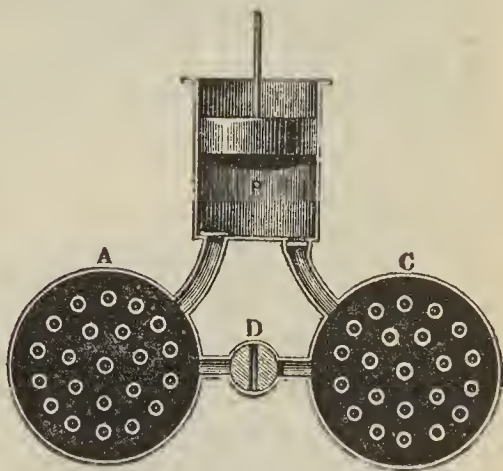
. Hahn *D* regelt den Rückfluss zum Ver-
A.

Beispiel möge die Maschine von Pictet be-
werden, welche ein Gemisch von Schweflig-
Kohlensäure verwendet. Von dem Cylinder *a*
2 S. 376) der Dampfmaschine aus wird un-
die Druckpumpe getrieben. Auf jedem
derselben befinden sich zwei Saugventile und

uckventile *d*. Die Saugventile sowohl wie die Druckventile der beiden Seiten
ntereinander durch ein Rohr verbunden. Oberhalb eines jeden dieser beiden
angsrohre ist ein Ventil V_1 , V_2 angebracht, welches vollständig luftdicht ge-
werden kann. Das für den Kühlmantel des Druckcylinders und der durch-
Kolbenstange erforderliche Wasser wird durch Gummischläuche *g* zu- und ab-

Der Kühler *C* (Refrigerator) besteht aus zwei eisernen Behältern und den
n. Erstere sind so ineinander gestellt, dass sie eine Wand und den Boden
m haben. Die Schlangen aus Eisen oder Kupfer ohne Naht laufen sämtlich
unten je in ein grosses horizontales Rohr h_1 und h_2 aus, welche untereinander
durch zwei senkrechte Rohre h_3 und h_4 verbunden sind. Die vom Condensator
de Flüssigkeit wird durch das Rohr *r* in den Refrigerator unten eingeführt,
as untere horizontale Rohr, einen Theil der senkrechten und der Schlangen-
d wird oben in Gasform vermittle der Thätigkeit der Druckpumpe durch das
wieder abgesogen. Das Ventil V_3 und der Eingangshahn V_4 gestatten die

Fig. 321.



ot beim Mischen mit dem doppelten Gewicht Schnee eine Wärmeabsorption von 122 w
Temperaturerniedrigung von -56° .

h tiefere Temperaturen erhält man mit verdünnter Schwefelsäure und Schnee. Faudel
als er die 65proc. Schwefelsäure durch ein Kühlrohr innerhalb einer Schneesäule auf-
nd oben auffliessen liess, eine Temperatur von -60° .

Wasser, welches bei 0° eine 4,6 mm Quecksilber entsprechende Spannung hat, kühlt
im fast völligen Vacuum bis auf 0° . Trotzdem hat man selbst grosse Eismaschinen
n denen das Wasser durch rasche Verdunstung gefriert. Um diese zu erzielen, wird
etreffenden Behältern die Luft möglichst abgesaugt, dann werden die sich bildenden
mpfe durch concentrirte Schwefelsäure gebunden (J. 1883, 1032).

dichte Absperrung des ganzen Schlangensystems. Das das letztere umfließende Wasser wird durch eine Schraube *e* in Bewegung erhalten. Das Salzwasser wird durch die in den Schlangen vor sich gehende Kälteentwicklung abgekühlt und

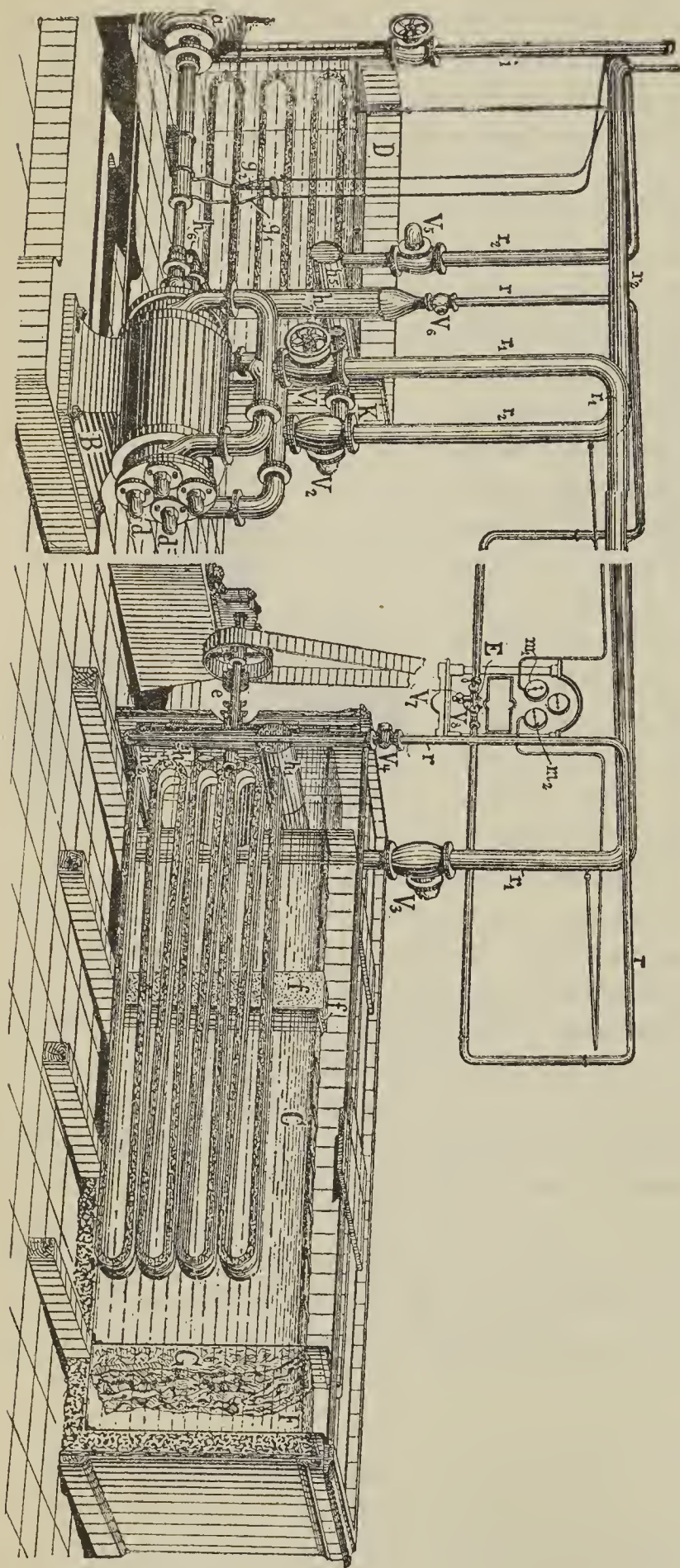


Fig. 322.

durch besondere Leitung in die Gähr- und Lagerkeller geleitet, um mehrere Grade Kälte zu erhalten. Zwischen die Schlangen sind eiserne Zellen *f* gehängt, in denen man Wasser lässt. In dem Räume zwischen den beiden Behältern befindet sich Süsswasser *F*, welches in Form von Eis (*G*) die Oberfläche des inneren Behälters bedeckt. Dieses kalte Wasser dient zum Kreisen in den Kühlern und Gährbottichen. Der Verdichter (Condensator) steht ebenfalls aus einem Behälter und einem System von Schlangen. Die parallelen Schlangen münden gleichfalls oben in eine wagrechte Sammelröhre. Die zusammengedrückte Flüssigkeit tritt durch das Rohr in den Verdichter ein und verflüssigt sich hier. Die Flüssigkeit steigt am Boden des Rohres und steigt in dem bis auf den Boden dieses grossen Rohres reichenden engeren Rohre *r* in den Verdichter. Dieses Rohr führt die Flüssigkeit nach dem Kühler. Das Ventil *V*₅ und den Hahn *V*₆ schliesst man dicht ab, um die Condensatorschlangen zu spülen. Kühlwasser tritt durch ein Loch unten in den Verdichter und spült alle Schlangenreihe aus. Es fliesst oben durch ein löchertes Sammelrohr *K* ab. Der Regulator ist in das Rohr eingeschaltet, welche flüchtige Flüssigkeit, nach dem Verdichter verflüssigt ist, aus dem Ventil *V*₇ und *V*₈ in die Apparate einzuführen und aus der Maschine herauszuziehen.

nach dem Kühler führt. Die an diesem Haupthahne befindlichen beiden Nebenhähne *V*₇ und *V*₈ ermöglichen es, die Flüssigkeit in die Apparate einzuführen und aus der Maschine herauszuziehen. —

Verdampfungswärme von 1 k der gebräuchlichsten Kältemittel beträgt:

Temperatur	Verdampfungswärme in w		
	NH ₃	SO ₂	CO ₂
— 10°	322,3	93,4	61,5
0	316,1	91,2	55,5
+ 10°	309,6	88,3	47,7
+ 20°	299,9	84,7	36,9

absol. Druck in k/qc:

Temperatur	Druck		
	NH ₃	SO ₂	CO ₂
— 10°	2,92	1,04	27,1
0	4,35	1,58	35,4
+ 10°	6,27	2,34	45,7
+ 20°	8,79	3,35	58,1

Schwefelsäuremaschinen erfordern daher einen sehr hohen Druck; sie werden bisher wenig angewendet. Häufiger sind die Schwefligsäuremaschinen bez. die zwischen SO₂ + CO₂ (S. 375). Am häufigsten werden die Ammoniakmaschinen Compression (Linde), wenig die mit Absorption angewendet. Kälte- und Luftmaschinen sind nur da am Platze, wo es sich gleichzeitig um Kühlung und Abführung der Räume handelt.

Schwefel.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich gediegen im Gyps und in den damit in Verbindung stehenden Thon- und Mergellagern, im Flötz- und tertiären Gebirge, selten auf Lagerstätten. Ausserdem kommt er besonders als vulkanisches Sublimationsproduct vor, so in Italien bei Neapel. In Gängen und Ablagerungen findet er sich am verbreitetsten auf der Iberischen Halbinsel im Kaukasus, in Aegypten an den Küsten des Rothen Meeres, auf den jonischen Inseln (S. 375), am Clear- oder Borax-Lake in Nevada, am Popocatepetl und im Schwefeldistrict von Mexico auf Island. In Swoscowice findet sich Schwefel in Mergel eingelagert. Schwefel tritt auch aus Schwefelquellen (z. B. dem Aachener Wasser) ab. Derselbe kommt ferner auch verbunden als Schwefelkies, Kupferkies, Bleiglanz, Zinkblende, Rothgültigerz vor.

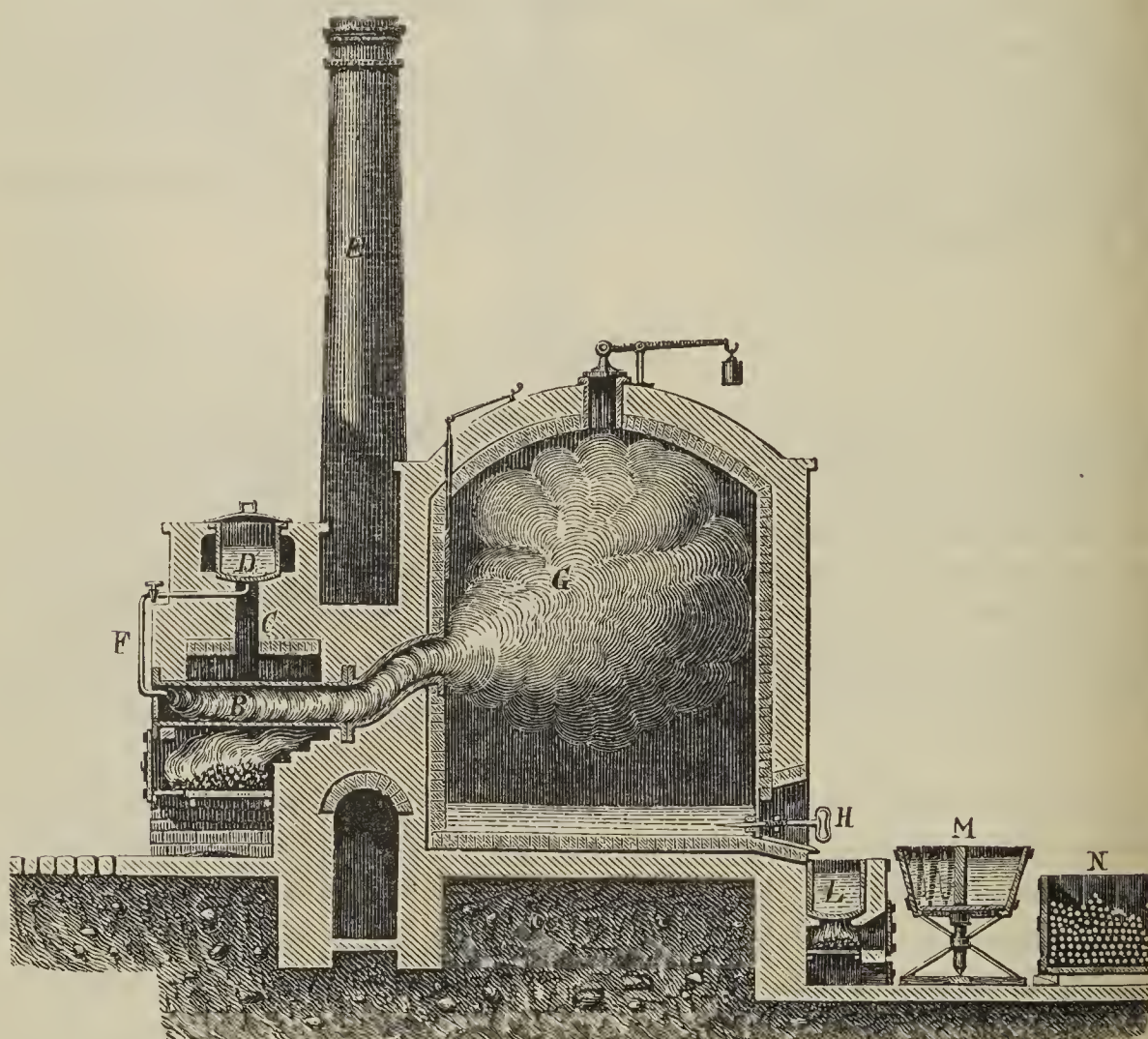
Erzeugung. Die Schwefelgewinnung in Italien, besonders Sicilien, liefert weit aus den meisten Schwefel in Europa, geschieht fast nur durch Auslaugung des Schwefelgesteins, welches in 5 bis 30 m mächtigen Schichten vorkommt und bis 30 Proc. Schwefel enthält. (J. 1890, 442; 1893, 370.) Das Gestein wird ursprünglich in Meilern durch Verbrennung eines Theiles des darin enthaltenen Schwefels ausgeschmolzen. Es entstand dabei ein Schwefelverlust von 40 bis 50 Proc. Bei Benutzung meilerartiger Oefen, der sog. Calcarone, gelang es, den Schwefelverlust auf 30 Proc. zu reduciren. Calcarone sind Oefen von 10 m Durchmesser und 10 m Höhe. Man beginnt unten mit einer Schicht grosser Steine, welche so geordnet sind, dass sie Kanäle für den erforderlichen Luftzutritt bilden; dieselben werden mit Strauchwerk gefüllt, welches zur Anzündung des Ofens dient. Auf diese folgen Schichten immer kleineren Gesteines; die oberste Schicht wird mit feinstem Material gedeckt und dann der Ofen angezündet. Es brennt 8 bis 10 Stunden. Bei 125° schmilzt der Schwefel aus und fliesst durch Kanäle auf der Sohle des Ofens in tiefer liegende Behälter, aus welchen derselbe in befeuchtete Holzformen oder aus Eisenblech von etwa 75 cm Länge, 25 cm Breite, 20 cm Höhe gefüllt wird. Dings wendet man zum Ausschmelzen des Schwefels Ringöfen an, welche in 6 Kammern enthalten. Der Verlust beträgt in diesen Oefen nur noch 10 Proc. des im Gestein enthaltenen Schwefels; ausserdem haben dieselben den nach-

theiligen Einfluss, welchen die alten Oefen auf die Vegetation der Umgegend erheblich verringert. — Die verschiedenen Vorschläge zur Ausschmelzung des Schwefels mit Dampf von etwa 3 Atm. Spannung oder mit concentrirter Chlorcalciumlauge, das Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und die Destillation sind ohne nennenswerthen Erfolg geblieben. (J. 1883, 257; 1884, 265; 1888, 387.)

Raffination. Der Rohschwefel wird meist raffinirt und in Form von Stangenschwefel oder als feines Pulver als Schwefelblumen in den Handel gebracht.

Der zur Raffination des Schwefels dienende Apparat von Michel Lamy besteht aus einem oder aus zwei gusseisernen Cylindern *B* (Fig. 323) in einer grossen Kammer *G*. Die Verbrennungsgase umspielen den Cylinder und entweichen in den Schornstein *E*, nachdem sie durch die Züge *C* einen Theil ihrer Wärme abgegeben haben.

Fig. 323.



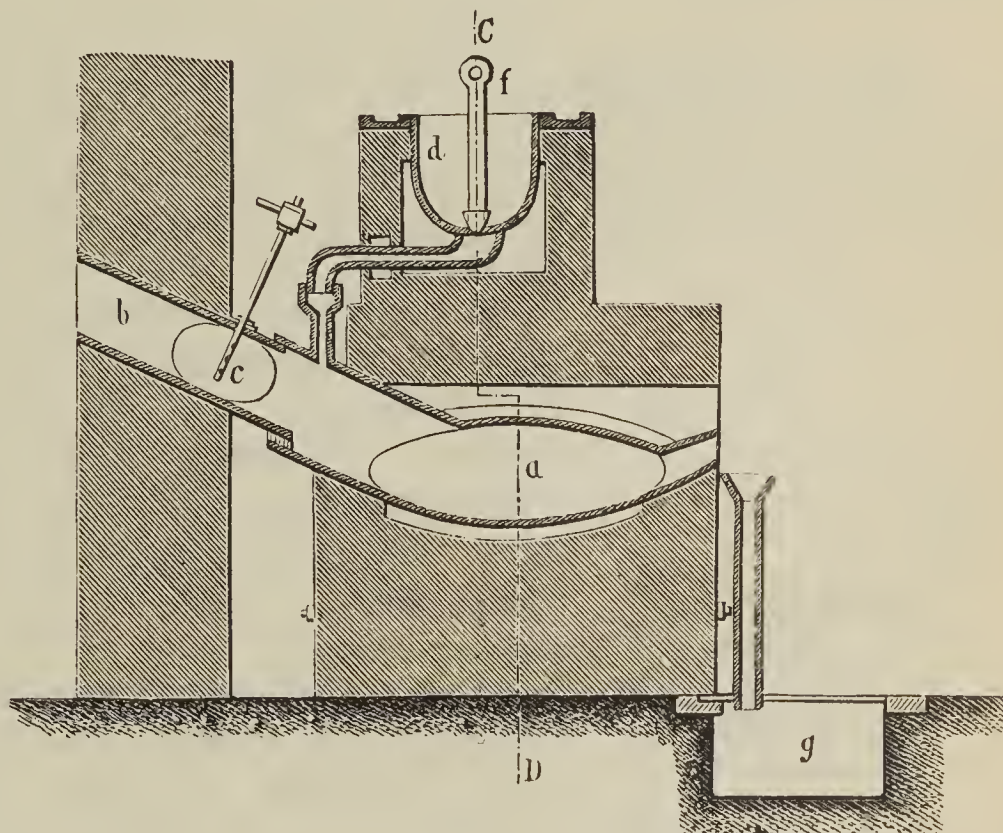
den Kessel *D* abgegeben haben, in welchem der Schwefel schmilzt und durch das Rohr *F* in den Cylinder *B* fliesst. Am unteren Theile der Kammer ist in einer eisernen Platte ein rundes Loch, welches durch eine Stange *H* verschlossen oder geöffnet werden kann. Der hier ausfliessende Schwefel läuft in den Kessel *L*, neben welchem ein in Fächer abgetheilter Drehbottich *M* sich befindet, in welchen der Schwefel in Stangenform gebracht wird; die Schwefelstangen werden bei *N* aufgespeichert. Stangenschwefel dargestellt werden, so beschickt man die Cylinder mit Rohschwefel und erhitzt den einen Cylinder; sobald die Destillation darin bis zu einem vorgeschrittenen Grade ist, beginnt man mit dem Erhitzen des zweiten Cylinders. Sobald die Destillation des ersten Cylinders vorüber ist, beschickt man ihn von Neuem mit Schwefel aus dem Kessel *D* mit Hilfe des Rohres *F*. Jede Destillation dauert 4 Stunden; man kann mit den beiden Cylindern in 24 Stunden 18 Hk Schwefel. Da die Temperatur

stets über 112° bleibt, so erhält sich der Schwefel darin flüssig. Sobald die geschmolzenen Schwefels dick genug ist, zieht man ihn in den kleinen ab und schöpft ihn in Holzformen. Will man Schwefelblumen darstellen, darf die Temperatur in der Kammer 110° nicht überschreiten, weil sonst Schwefel schmilzt. Es werden daher in 24 Stunden nur zwei Destillationen zu geführt.

Dem Raffinirapparate von Dujardin erfolgt die Destillation aus einer linsen- Retorte *a* (Fig. 324), die mit einem Ansatz *b* verbunden ist, welcher durch die abgeschlossen werden kann, damit beim Ausräumen der Retorte keine Luft

kann. Auf dem steht ein ovaler der von abgehen- er gewärmt wird das Rohr, wel- als des Pfropfes *f* n werden kann, Retorte in Verbin- t. Dieser Kessel k Schwefel, den ld er geschmolzen Retorte abfließen t er nach etwa i verflüchtigt, so man die Klappe ert den Rückstand fäß *g*. Gewöhn- n 6 Destillationen den gemacht und Kohle gebraucht. lation von Schwe-

Fig. 324.



werden täglich nur 4 hk Rohschwefel abdestillirt. In der Fabrik Wyndt-Merxem bei Antwerpen betrug der Gesamtverlust nicht mehr als 2,23 Proc. Rückstände waren völlig schwefelfrei (J. 1863, 199).

Schwefel aus Pyrit, FeS_2 . Zum Austreiben der Hälfte des in dem Schwefel- haltenen Schwefels würde eine Temperatur erforderlich sein, bei welcher das bende Einfachschwefeleisen schmelzen, sich in die zur Destillation ange- Thoncyylinder ziehen und dieselben zerstören würde. Man begnügt sich nur 13 bis 14 Proc. Schwefel aus dem Schwefelkies durch Erhitzen abzu- wobei der Rückstand pulverförmig bleibt. Man erhitzt den Schwefel- egelförmigen Röhren aus feuerfestem Thon, welche geneigt über einer liegen. Die Röhren werden mit gepochtem Schwefelkies beschickt und zt. Der in der Vorlage gewonnene Rohschwefel ist graugrün und wird smelzen zum Theil gereinigt; um ihn von beigemengtem Schwefelarsen m, läutert man ihn durch Destillation. Der Rückstand von der Läuterung hwefels ist der sog. Rossschwefel. Der aus Schwefelkiesen gewonnene verdankt seine orangegelbe Farbe häufiger beigemengtem Thallium als

schwefel als Nebenproduct der Steinkohlengasfabrikation. Bei der Reini- Steinkohlengases mit Laming'scher Mischung sammelt sich der Schwefel Gleichung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ bis zur Menge von 40 Proc.

ange an, und wenn die untere Holzschüssel e_1 mit derselben gefüllt ist, beginnt die Entwicklung von SO_2 und fast zur selben Zeit auch von H_2S . Die Gase bewegen sich zickzack nach aufwärts, dem Chlorcalcium entgegen. Der ausgeschiedene Schwefel wird von den Etagen von der Lauge abgewaschen. Die grösste Sorgfalt ist während des gleichmässigen Zuflusses der Chlorcalciumlauge von 3° B. zu verwalten, sonst bedeckt der Schwefel die Etagen als feine Haut, verhindert den Luftzutritt und muss abgekratzt werden. Bei dieser Arbeit werden, wenn es nur möglich ist, Eisen-, sondern Holzgefässe benutzt, da die bald rostig werdenden Eisengefässe den Schwefel verunreinigen. Die aus der Schüssel e_1 ausfliessende, mit SO_2 -gesättigte, milchartige gelbe Lauge gelangt durch die Holzrinne g^1 in die Kammer $NO P$, wo sich der Schwefel fast ganz absetzt. — Die von Schwefel befreite Chlorcalciumlauge fliesst durch die Rinne h_1 in den Behälter Q zurück. h_1 ist mit Wasser ausgefüllt, damit die durch die Gypsausscheidung sich bildende Salzsäure durch das Wasser und die saure Lauge neutralisirt wird. In 3 bis 4 Wochen sind die Etagen mit Schwefel bedeckt, dass die Gase nicht mehr aufsteigen können, es muss dann der Apparat ausgeschaltet und der andere in Benutzung genommen werden.

Der Schwefel aus den Thürmen ausgeräumte und in den Klärkasten ausgehobene Schwefel kommt in Wasser gefüllte Waschkästen, wird gut umgerührt und der Ruhe überlassen. Nach dem Absetzen wird das Waschwasser abgezogen und zur Chlorcalciumlauge gegeben; der abgesetzte und ausgehobene Schwefelschlamm wird unter Wasser eingeschmolzen, um ihn von Gyps zu befreien. Zum Einschmelzen dient ein gusseiserner Cylinder, welcher mit einem Rührwerk umgeben und an der Stirnseite mit Schrauben damit verbunden ist. Wenn der Cylinder mit Schwefelschlamm gefüllt ist, wird zwischen die Doppelwände Wasserdampf eingeblasen. Die Spannung eingeleitet, der Schwefel schmilzt bei 115°, sinkt an die Sohle, hingegen der Gyps auf dem Wasser. Man gibt auch etwa 1 hl Kalkmilch in den Behälter, um vorhandene Schwefel- und Salzsäure zu beseitigen. Der Kessel ist mit einem Rührwerk versehen, damit sich der Schwefel nicht an den Wänden absetzt und die Wärme gleichmässig theilt wird. Das Einschmelzen dauert 3 Stunden, worauf der Wasserdampf, der durch ein Rohr an der Kuppel des Kessels ausgeblasen, das condensirte Wasser hingegen durch einen Hahn an einem Punkte angebrachten, jetzt geöffneten Hahn abgelassen wird. Der Schwefel wird durch die stete Dampfeinleitung und stetiger Bewegung des Rührwerkes durch eine vom Kessel mündende Oeffnung abgelassen. Die Ausräumung des zurückgebliebenen und abgesetzten Schwefels ist durch das wiederholte Umrühren und Dampfeinleiten zu bewerkstelligen. Beim Einschmelzen ist die fortwährende Bewegung des Rührwerkes nicht ausser Acht zu lassen, sonst erstarrt der flüssige Schwefel und ist sehr schwer zu entfernen. Der Schwefel wird noch einmal bei Luftzutritt umgeschmolzen. In 12 Stunden wird 138 k Stückschwefel gewonnen. Auf 1 hk S entfällt 1,2 hk Chlorcalcium. Man gewinnt in einem Jahre 100 t Stückschwefel.

Auf ähnliche Weise erhält man auch Schwefel als Nebenproduct bei der Verarbeitung des Kelps auf Kalisalze und auf Jod. In der Jodfabrik von Paterson in Schottland beträgt die jährliche Ausbeute an Schwefel aus Kelp gegen 100 t. — Kopp lässt sich aus dem Schwefelwasserstoffgas auch durch unvollständige Verbrennung desselben ($\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$) Schwefel gewinnen. (Vgl. J. 1882, 270.) Schwefel aus Schwefligsäure und Kohle. Leitet man Schwefligsäure durch glühende Kohlen, so verbrennen letztere zu Kohlensäure und der Schwefel wird frei. Auf diese Weise erhält man beim Rösten der Zinkblende z. B. zu 100 k Schwefel (J. 1885, 207; 1894, 431).

Eigenschaften. Der Schwefel hat in seinem gewöhnlichen Zustande eine eigenthümliche gelbe Farbe, welche bei 100° dunkler wird und bei —50° fast verschwindet; er lässt sich zu Pulvern, hat 1,98 bis 2,06 spec. Gew., schmilzt bei 113 bis 113,5° zu einer dünnflüssigen gelben Flüssigkeit, beginnt bei 160° dickflüssiger und pomeranzengelb zu werden, wird bei 200° dick und röthlich, zwischen 240 und 260° sehr zäh und rothbraun, über 340° wieder etwas weicher, ohne seine dunkle Farbe zu verlieren, bei 448° zu sieden beginnt und sich in braune Dämpfe verwandelt. Wenn man bis auf 230° erhitzten Schwefel durch Einleiten von Wasser plötzlich abkühlt, so erhält man ihn weich und plastisch und er kann in diesem Zustande zu Abdrücken von Medaillen u. dgl. benutzt werden. Da er nach einigen

Tagen seine ursprüngliche Härte wieder erlangt, so können die Abdrücke wieder als Matrizen dienen zur Verfertigung sehr reiner Formen. Wird der Schwefel bei Zutritt der Luft erhitzt, so verbrennt er zu Schwefligsäure. Er löst sich sehr wenig in absolutem Aether, weit leichter in erwärmten fetten und flüchtigen Oelen (zu Schwefelbalsam) oder in Schwefelkohlenstoff¹⁾.

Anwendung. Man benutzt den Schwefel zur Schwefelsäurefabrikation, zur Herstellung des Schiesspulvers, der Zündmittel und Schwefelfäden, zum Schwefeln des Hopfens, des zum Einpudern des Weinstockes (bei der Traubenkrankheit), zur Bereitung von Schwefelschwefligsauren und thioschwefelsauren Salzen, Schwefelkohlenstoff, zur Herstellung von Schwefelober, Musivgold und anderen Schwefelmetallen, zur Fabrikation von Ultramarin, zur Vulkanisirung des Kautschuks und des Guttapercha u. s. w.

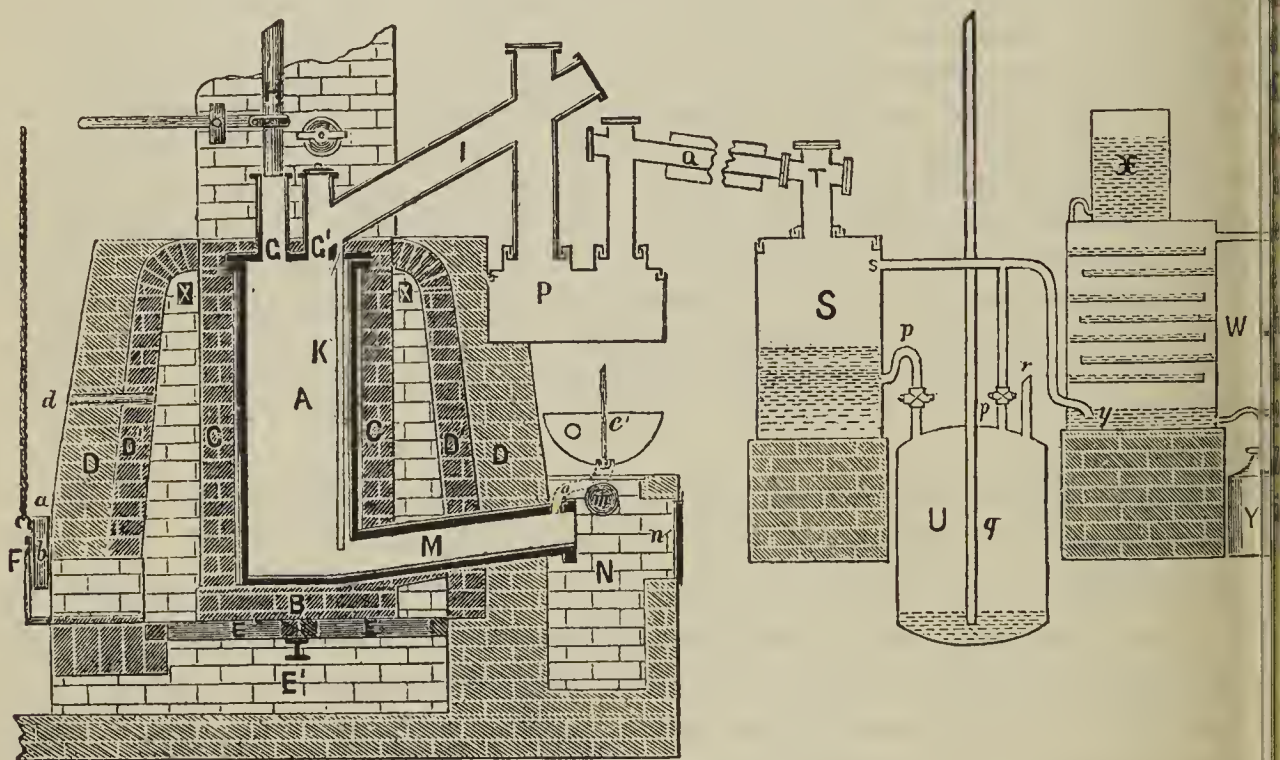
Italien liefert jährlich etwa 400 000 t, Spanien etwa 6000 t, Oesterreich und Deutschland je etwa 1000 t (ohne den regenerirten Schwefel), das übrige Europa etwa 1000 t Schwefel.

Schwefelkohlenstoff.

Der Schwefelkohlenstoff, Kohlensulfid CS_2 (i. J. 1796 von Lavoisier entdeckt), wird gewonnen, indem man dampfförmigen Schwefel mit glühender Kohle zusammenbringt, oder gewisse Schwefelmetalle, wie Schwefelkies, Schwefelzinkblende u. dgl. mit Kohle destillirt.

Zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff²⁾ verwendet man eine 1,7 m hohe Retorte *A* (Fig. 326) aus Gusseisen oder glasiertem Thon, welche auf einem Untersatz *B* steht und von einem Mantel aus Scharmotttemauerwerk *C* so umgeben ist, dass zwischen beiden noch etwa 1 cm Zwischenraum bleibt. Der mit Schar-

Fig. 326.



gefüttete Ofen *D* ist mit Rost *E* und Aschenraum *E'* versehen. Die Ofenthür ist durch eine im Rahmen *a* verschiebbare feuerfeste Platte *b* gebildet; bei *d* ist ein Loch angebracht. Ueber dem Rohransatz *G* wird mittels Hebel eine Abzugsklampe gehalten, welche über Dach mündet, um beim Füllen der Retorte durch *G'* die

1) Nach A. Cossa lösen

100 Th. Schwefelkohlenstoff bei	15°	37,15 Th. Schwefel
100 " " " "	38°	94,57 " "
100 " " " "	48,5°	146,21 " "

2) J. 1880, 227 u. 259; 1881, 191; 1882, 274; 1883, 274; 1889, 360; 1894, 434.

en, indem man den Deckel von *G* abnimmt und das Rohr *H* aufsetzt. Der für *n* geschlossene Raum *N* ist bestimmt die durch das seitliche Rohr *M* entweichen aufzunehmen; schädliche Dämpfe ziehen durch *m* ab. In dem Kessel *O* (in der Zeichnung etwas gehoben) wird der Schwefel geschmolzen und durch Ventil *c'* in das Rohr *M*, bez. die Retorte *A* geleitet. Der gebildete Schwefelkohlenstoff entweicht durch Rohr *I*; der hier wieder verflüssigte Schwefel fliesst durch *J* auf den Boden der Retorte zurück. Der Rest des überschüssigen Schwefels sammelt sich im Behälter *P*, dessen Rohransätze mit hydraulischen Verschlüssen (Blei versehen sind). Die Schwefelkohlenstoffdämpfe gehen durch das etwa 9 m lange Rohr *Q*, dessen leicht auswechselbarer Fortsatz *T* durch hydraulischen Verschluss mit Behälter *S* verbunden ist, aus welchem der Schwefelkohlenstoff durch Rohr *p* in den Kessel *U* fliesst. Zeitweilig wird durch Einpressen von Luft durch Rohr *r* der Schwefelkohlenstoff durch Rohr *q* in die Vorrathsbehälter gedrückt. Die nicht verflüchtigen Gase (wesentlich Schwefelwasserstoff) entweichen durch Rohr *s*, welches bei *y* in den Waschapparat *W*, über dessen Schalen von *X* aus Oel fliesst, mündet, zu dem Waschapparat *W*, über dessen Schalen von *X* aus Oel fliesst, der Rest von Schwefelkohlenstoff aufzunehmen; derselbe wird durch Abdestilliren in Behälter *Y* gesammelten Oeles gewonnen, während das zurückbleibende Oel durch *X* zurückgebracht wird. Die letzten Gase werden durch einen mit Kalkoxyd beschickten Reiniger unschädlich gemacht. Oberhalb der Retorten-*G'* ist eine kleine Retorte wagrecht in den Schornstein eingebaut, so dass sie abziehenden Feuergasen noch so weit erhitzt wird, dass Holzabfälle, ausgelaugte Knochen o. dgl. verkohlt werden können, um nach Bedarf in die Retorte *A* eingefüllt zu werden. Die Retorte *A* muss auf Kirschrothglut erhalten werden, da bei höherer Temperatur schlechtere Ausbeuten an Schwefelkohlenstoff erzielt werden. In 10 Minuten lässt man 0,6 bis 0,8 k Schwefel durch Rohr *M* eintreten, alle 8 Stunden wird die Retorte nachgefüllt. Alle Wochen einmal wird, nach Absperrung des Kühlers *Q* die Retorte von *M* aus gereinigt. Eine Retorte liefert täglich 200 bis 220 k Schwefelkohlenstoff. Zur Reinigung des so erhaltenen Schwefelkohlenstoffes bringt man ihn in einen 1 m hohen, etwa 0,7 m weiten Cylinder, durch dessen am Boden liegende ge- weichselange klares Kalkwasser eingepresst wird, bis dieses oben wieder klar ist. Den so von Schwefelwasserstoff u. dgl. gereinigten Schwefelkohlenstoff lässt man in eine Destillirblase fließen, setzt etwa 1 Proc. fettes Oel zu, überschichtet mit Wasser und rectificirt aus dem Wasserbade.

Materialien sind die gusseisernen Retorten *a* (Fig. 327 bis 329) 252 cm hoch, haben einen Querschnitt mit einer Weite von 100:56 und einer Wandstärke von 4 cm.

Fig. 327.

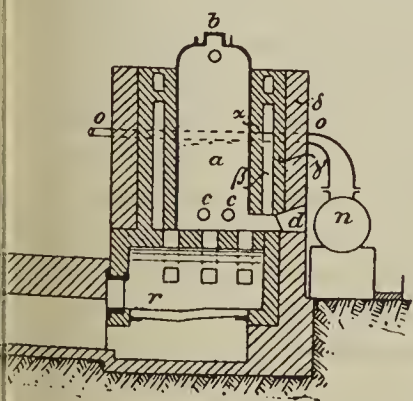
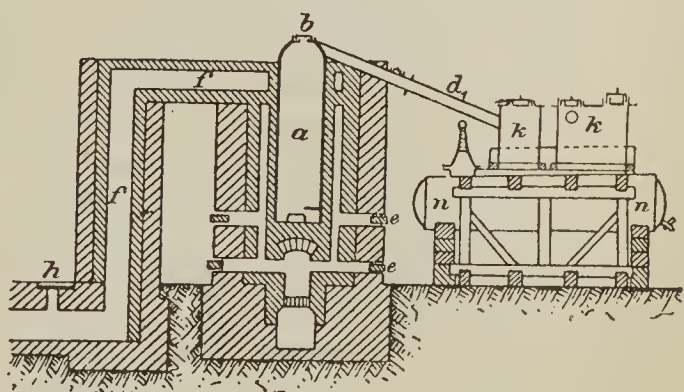


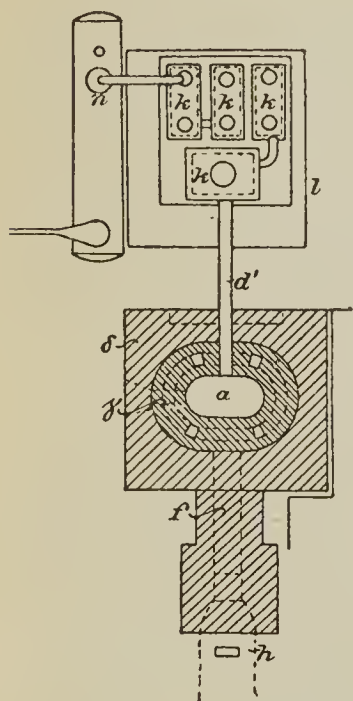
Fig. 328.



mit einem 13 cm dicken, feuerfesten Mantel *a* versehen, und damit die Retorte an allen Seiten der ganzen Länge nach gleichmässig geheizt werde, sind vier 13 cm-
gelassen. Die Retorte ist noch mit einer feuerfesten *y* und endlich einer

gewöhnlichen Mauerung δ umgeben. Die 20 cm weiten Kohlenaufgabeöffnungen mit hydraulischem Verschluss versehen. Der Schwefel wird bei c aufgegeben. Die Ausräumeöffnungen. Die Feuerungseinrichtung hat einen Planrost r .

Fig. 329.



brennungsgase ziehen durch den gemauerten Kanal. Ihre Temperatur, und somit jene der Retorte, der mit einem Deckel verschliessbaren Oeffnung h geprüft. Die eisernen Retorten sind vor Beginn der Arbeit in einem guten feuerfesten Futter zu versehen, indem man die Retorte einen um 2,5 cm kleineren eisernen Blechmantel sodann den 2,5 cm weiten Zwischenraum mit einer flüssigen Masse, die aus feuerfestem Ziegelpulver und Kalk besteht, ausfüllt. Zur selben Zeit wird die Retorte vor dem Einbau bei steigender Temperatur die Masse leichtflüssig gemacht, um gleichmässig den Zwischenraum auszufüllen. Der Zwischenraum zwischen dem Blechmantel und Retorten-Innenwand wird mit Eisennägeln gespreizt und das Innere der Retorte mit faustgrossen Stücken ungebranntem Kalk ausgefüllt. Wenn nach 2- bis 3 Tagen das Heizen die feuerfeste Masse völlig erstarrt ist, wird die Retorte ausgezogen und der Eisenmantel beim Betriebe zerfressen. Mit einer Retorte gewinnt man in 8 Monaten 864 hk Kohlenstoff. Das Einbauen und Vorwärmen einer Retorte dauert 1 bis 1 $\frac{1}{2}$ Monate. — Wenn die Retorte in 10 bis 12 Tagen entsprechend vorgewärmt und der Kalk ausgeräumt wurde, wird die gut ausgeglühte Retorte mit grossen Kohlenstücken über die Aufgabeöffnung b ganz gefüllt. Bei einer fortwährend langsamen Steigerung der Temperatur erscheinen (die Condensatoren durchziehen) am Ende der Kühlröhrenleitung weisse Dämpfe, worauf auch Schwefel durch die Oeffnung c gegeben wird. — Bei der jetzigen Schwefelbeschickung können die in die 10 bis 20 cm über der Sohle liegenden Oeffnungen c gesteckten, kurzen, trichterförmigen Röhren, wenn sie sich verstopfen, einfach herausgezogen und ausgetauscht werden. Der Schwefel wird in Pulverform oder in 1 cm grossen Stücken in die Retorte gegeben, was bei regelmässigem Gange 20 Minuten fort dauert. Dann werden die Oeffnungen mit Thonstöpsel verschlossen, damit die Schwefelkohlenstoffdämpfe nicht entweichen können.

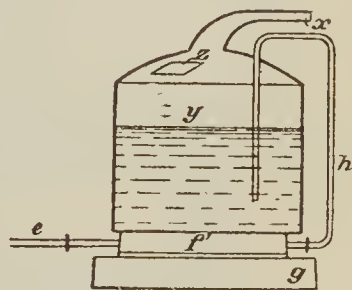
Im CS_2 verhält sich die Kohle zum Schwefel wie 15,8:84,2, rund 1:5; damit möglichst aller Schwefel gebunden werde, wird etwas mehr Kohle gegeben, damit das Verhältniss sich wie 1:4 stellt. Man gibt nämlich täglich auf 4 bis 4,5 hl (mit 0,241 spec. Gew. rund 0,9 hk) Kohle 4 hk Schwefel, womit im Durchschnitte 2,5 bis 3 hk roher CS_2 aus der Kohle wird. Die benutzte Holzkohle wird vor dem Aufgeben von den abziehenden Feuerungsprodukten in 145 cm breiten und 200 cm langen Eisenpfannen getrocknet bez. geglüht, enthält aber noch freien H und O; demzufolge bildet sich nicht nur CS_2 , sondern auch H_2S und andere Gase, welche auch Schwefel verbrauchen. Beim Beginne der Condensation treten daher auch H_2S auf, CS_2 condensirt sich erst dann in den Vorlagen. Früher verwendete man Tannenspäne, später wurde auch Buchenkohle gegeben, die den Vortheil bietet, dass bei gleichem Verbrauch der Retorte mit mehr Kohlenstoff besetzt wird. Bei Buchenkohle wird des Tags nur einmal beschickt, sonst alle 12 Stunden. Vor dem Kohlenaufgeben wird aber die Retorte 2 Stunden leer geglüht, damit sich aller Schwefel zu CS_2 verwandelt, beim Besetzen CS_2 nicht frei verloren geht, und der Arbeiter von der Einwirkung der Dämpfe verschont wird. Dadurch ergibt sich bei der Anwendung von Buchenkohle ein Zeitersparniss von täglich 4 Stunden, was ermöglicht somit bei gleichem Arbeitslohn und Kohlenmenge ein höheres CS_2 -Ausbeute. Seit 1890 verwendet man darum ausschliesslich nur Buchenholzkohle. Schwefelkohlenstoff condensirt sich in den Vorlagen, und wenn dies aufhört, ist es ein Zeichen, dass alle Kohle aufgebraucht wurde. Die Temperatur der Retorte wird bis zur Rothglut erhöht, das Ueberschreiten wie das Nichteinhalten derselben wirkt nachtheilig auf das Resultat bringen.

9 Uhr abends wird dieselbe in etwa 5 Minuten mit Holzkohle gefüllt, zugedeckt und lang (um möglichst allen Wassergehalt auszutreiben) ohne Schwefelaufgeben geglüht. Zur Zeit beginnt wieder das Schwefeleinfüllen. Da vor dem Kohlenaufgeben 2 Stunden ruht, so kommen von 24 Stunden 20 für das Schwefelaufgeben und 4 Stunden für das Ruhen. Die Temperatur (etwa 1000°) wird jedoch den ganzen Tag gleich hoch erhalten. Arbeiten werden bei 2 Oefen von 5 Arbeitern versehen. — Die Rückstände werden aus dem Ofen in 1 bis 2 Wochen ausgeräumt, sonst häuft sich das Kohlenpulver und die Asche in der Pfanne auf, dass selbst die Schwefelaufgabe-Oeffnungen versperret würden. Beim Auserschliessen man die Verbindungsröhre *d* mit den Condensatoren mit einem Thonpfropfen, oft fernzuhalten, die Explosionen hervorrufen würde. Die ausgezogene Kohle wird mit Wasser gewaschen, damit die CS₂-Dämpfe die Fabrikräume nicht füllen. Die getrocknete und abgepresste Kohle kann wieder benutzt werden.

Condensation der Schwefelkohlenstoffdämpfe dienen die über Wasser stehenden Blechglocken. Diese Blechglocken stehen in einer mit Wasser gefüllten Pfanne *l*. Bei der ersten Retorte sind nur 2 Condensatoren, der eine mit 0,52, der andere mit 0,864 cbm Inhalt. In den übrigen Retorten werden, um eine bessere Condensation zu erzielen, 4 Vorlagen angewandt, und zwar 3 mit 0,32 cbm und eine mit 0,384 cbm Inhalt. Die Condensatoren haben theils 20, theils 40 cm breiten, kreisförmigen, hydraulischen Deckel. Zum Verschliessen mit Wasser und feiner gesiebter Sand. — Der Schwefelkohlenstoff destillirt aus der Retorte durch das Verbindungsrohr *d* in die Vorlagen *k*. Die hier nicht condensirten Dämpfe durchströmen den 3 m langen, im Durchmesser 70 cm breiten Kessel *n*, sodann 3 U-förmig gebogene Kühlröhren, welche mit denen von der Raffination zusammen in einem Wasserbehälter unter dem Ende der ins Freie mündenden Röhrenleitung steht ein 0,16 cbm grosser Kessel *z*, in welchen das CS₂ abtröpfeln kann, wenn noch hier etwa nicht condensirte Dämpfe abfließen möchten. Der flüssige Schwefelkohlenstoff wird aus den Pfannen *l* der Condensatoren am Tag in den Frühstunden abgehebert und in eiserne Kessel verladen.

Der rohe Schwefelkohlenstoff ist mit 6 bis 10 Proc. aufgelöstem Schwefel versehen. Er hat eine bräunliche Farbe und penetranten Geruch; er wird seit 1888 einer Reinigung bez. einfachen Destillation unterworfen. Zu diesem Zwecke dient ein Mantel versehener Eisenkessel *y* (Fig. 330) mit kreisförmigem Horizontalquerschnitt. Er ist 185 cm hoch und 180 cm breit. Der Zwischenraum vom Holzmantel zum Eisenkessel wird zur Fernhaltung der äusseren Luft mit Wasser gefüllt.

Fig. 330.



Die bei der Destillation erforderliche Temperatur von 48° wird durch das Einleiten von Wasserdampf in den Kessel erreicht. Der Schwefelkohlenstoff durchzieht die Röhre *x* und wird dann in einer von 4 Stück zweischenkligen Kühlröhren, die in dem erwähnten Bassin liegen, verdichtet und in einem Sammelapparat unter Wasser aufgefangen. *z* ist die Sammelwanne, zugleich Ausräumeöffnung. Nachdem der Kessel mit 40 bis 45 hk rohem Schwefelkohlenstoff gefüllt ist, wird das Einleiten von Wasserdampf von 0,3 bis 0,5 Atm. Spannung, und bringt zum Sieden. — Nach 2 Stunden beginnt die Destillation, was an dem Warmwerden der Eisenröhren bemerkt wird, zugleich hört man ein Sausen in den Condensatoren. Es wird nämlich zuerst H₂S frei. Die Raffination dauert etwa 6 Stunden.

Eigenschaften. Im reinen Zustande ist der Schwefelkohlenstoff eine wasserhelle, durchsichtige, das Licht stark zerstreuerde Flüssigkeit von eigenthümlichem an Chloroform ähnlichen Geruche und aromatischem Geschmacke. Vol.-Gewicht = 1,2684. Er siedet bei 46,3° und verflüchtigt sich deshalb schon bei gewöhnlicher Temperatur stark. Seine Entzündungstemperatur liegt bei etwa 150° (J. 1891, 314). In Wasser löst sich 1 Proc.; mit Weingeist, Aether, ähnlichen Flüssigkeiten ist er in allen Verhältnissen mischbar. Harze, Fette und Oele, Kautschuk, Guttapercha, Wachs, Campher, Schwefel, Phosphor und Jod löst er in grosser Menge. Ein Gemenge seines Dampfes mit atmosphärischer Luft explodirt heftig.

Anwendung. Zum Vulkanisiren und zum Lösen von Kautschuk, zum Ausziehen des Kautschuk aus Knochen und aus ölhaltigen Samen (Palmkernen, Oliven u. dgl.), zum Ausziehen von Gesteinen und Gasreinigungsmasse. Zur Fabrikation von Blutlaugensalz nach dem Verfahren von Tcherniak und Güntzburg und von Schwefelcyanammon wird

ebenfalls Schwefelkohlenstoff verwendet. Das phöniciſche Feuer iſt eine Löſung von in Schwefelkohlenſtoff, womit Brandgeſchoſſe für gezogene Geſchütze gefüllt werden. Tödtet man die Ratten, den Kornwurm, die Motten wird der Schwefelkohlenſtoff mit Erfolg angewendet. Ferner hat man die Alkalisulfo-carbonate (Verbindungen der Alkalien mit $\text{CH}_2\text{S}_3 = \text{CS}(\text{SH})_2$) in wäſſriger Löſung mit Erfolg gegen die Reblaus (Phylloxera) angewendet.

Schwefelchlorür (ClS), welches man zum Vulkanisiren des Kautſchuks verwendet, bildet eine öltartige Flüſſigkeit von 1,60 ſpec. Gew., bräunlicher Farbe, erſtickendem Geruch, raucht an der Luft und ſiedet bei 144° . Es zerſetzt ſich mit Waſſer ſehr bald in Schwefelſäure, etwas Schwefelſäure und Schwefel. — Das Schwefelchlorür iſt ein gutes Löſungsmittel für Schwefel; Rapsöl wird durch Schwefelchlorür in eine kautſchukähnliche Maſſe übergeführt, Leinöl in Firniſſ verwandelt. Man erhält das Schwefelchlorür, indem man geſchmolzenes und getrocknetes Chlorgas durch geſchmolzenen und auf 125 bis 130° erhitzten Schwefel leitet. Es entſteht ſofort Schwefelchlorür, welches mit fortgeriſſenen Schwefeldämpfen in einem kühlen Vorlage deſtillirt. Um das ſo erhaltene Schwefelchlorür von dem mechanisch beigemengten Schwefel zu befreien, wird es deſtillirt, wobei Schwefel zurückbleibt.

Schwefligſäure.

Schwefligſäure, SO_2 (richtiger Schwefeldioxyd), erhält man durch das Brennen von Schwefel, Röſten von Schwefelmetallen oder auch durch Reduciren von Schwefelſäure.

Zur Herſtellung von Schwefligſäure aus Schwefel wird derſelbe in einem flachen Sohle eingetragen und entzündet. Um einen gleichmäßigen Gasſtrom zu erhalten, läſſt man geſchmolzenen Schwefel ununterbrochen auf die Brennplatte und dort verbrennen.

Weitaus die meiste Schwefligſäure wird durch Röſten von Schwefelblende erzeugt. Die hierfür verwendeten Oefen (Kilns) beſtanden anfangs aus einem Schacht ohne Roſt; ſie werden noch auf einigen Hüttenwerken zum Röſten von Schwefelblende verwendet.

Zum Röſten von Schwefelkies in Stücken verwendet man niedrige Oefen, deren Sohle von drehbaren Roſtſtäben gebildet wird. Die beim Röſten:



entſtehende Wärme genügt, den Schwefelkies in Brand zu halten. Iſt die Charge abgeröſtet, ſo wird ſie durch Drehen der Roſtſtäbe entfernt und eine friſche Charge aufgeworfen.

R. Haſenclever (J. 1896) hat die durch Fig. 331 bis 334 erläuterte Vorrichtung durchaus bewährt gefunden. Die Luft tritt unter die Roſtſtäbe in den Ofen ein, und wird die durch das Röſten des Kieſes ſich entwickelnde ſchweflige Säure zum Gloverthurm weitergeführt. Soll ein Schwefelkiesofen friſch beſchickt werden, entfernt man zunächſt die Abbrände, indem man die Roſtſtäbe hin- und herbewegt. Dies iſt in Lunge's Handbuch der Soda-induſtrie und an vielen anderen Orten beſchrieben iſt. Wenn es die Verhältniſſe geſtatten, iſt es bequem, die ausgebrannten Schwefelkiese in Kippwagen fallen zu laſſen, welche ſich unter den Röſtofen befinden. Geſtatten es die Räumlichkeiten nicht, ſolche Kanäle anzubringen, ſo empfiehlt ſich flache Wagen auf den Schienen *i* und *k* unter die Roſtſtäbe zu ſchieben und dieſe unter dem Ofen fortzuziehen. Die Entfernung der Rückſtände iſt auf dieſe Weiſe bequemer, als wenn man ſie unter dem Ofen fortziehen muſſt. — Wenn aus der Theilung der ausgebrannten Kies entfernt iſt, ſo ſchlieſſt man den Schieber *S* im Kanal *g f*, der ſich hinter dem Ofen befindet und am beſten zu einem Schornſtein führt, in welchen keine Feuerung münden und der nur ſo hoch zu ſein braucht, daſſ die Mündung das Dach der Fabrik überragt. Durch das Oeffnen des Schiebers iſt der Raum unter den Röſtofen

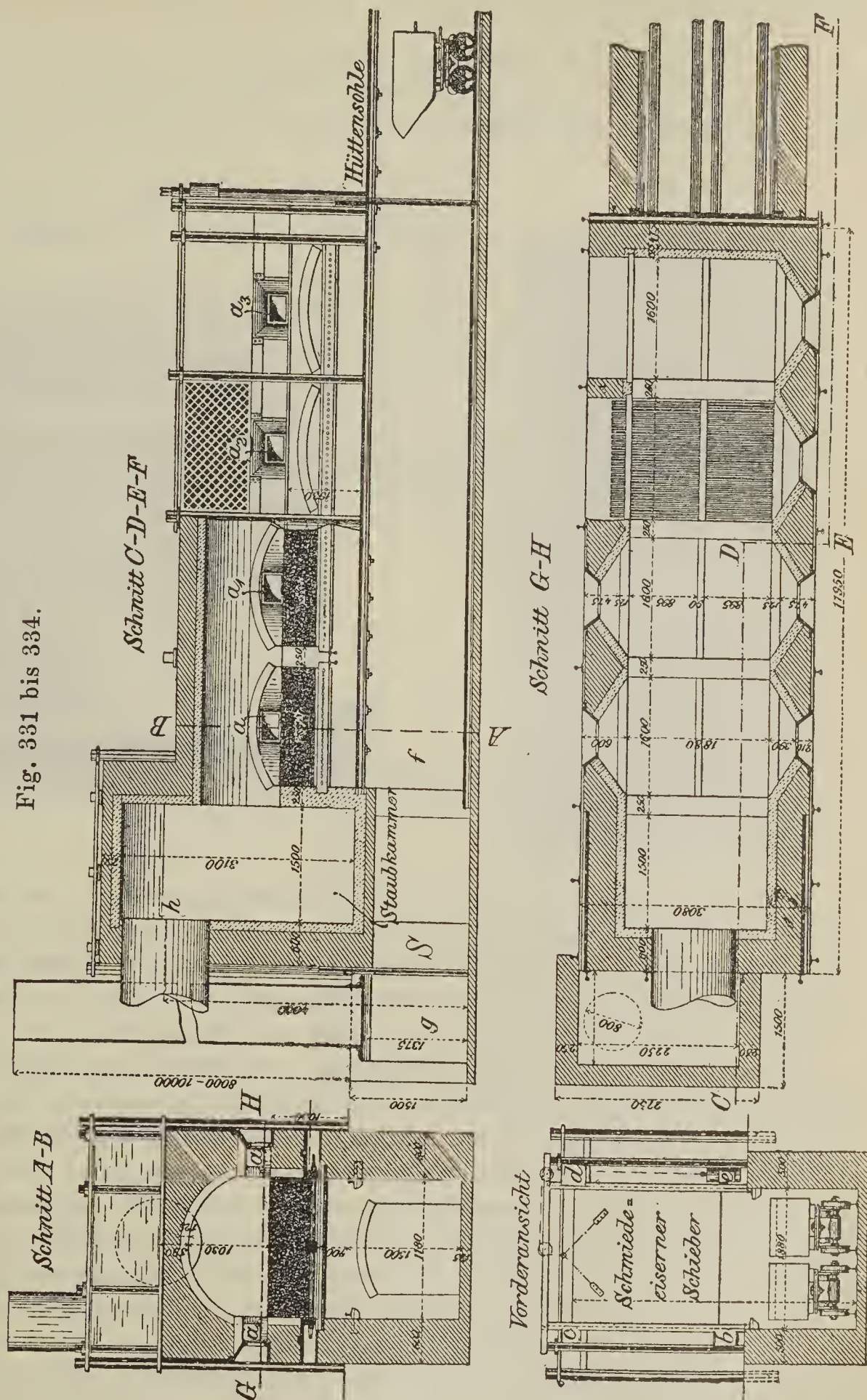
f g mit dem Schornstein verbunden. Die Luft, welche durch den nicht luft-
essenden Schieber *b c d e* unter die Roststäbe tritt, wird dann theilweise durch
h a f in

l *gf* in
 stein ge-
 nd der
 elkies
 langsam,
 den ent-
 en Ar-
 i *a* oder
 keine
 Säure
 Zwei
 werfen
 g; Schwe-
 die glü-
 zschicht,
 dieselbe
 aus, ver-
 die Ar-
 wieder,
 Schieber
 ziehen
 er *b c d e*
 die Höhe
 ntwicke-
 chweffi-
 nimmt
 en Fort-
 e wird
 relmüssi-
 e mehr
 en ein
 iesofen
 gl. J.

) Röstofen
e ncle-
elbig 1)
(S. 388)
klein
Trichter
en und
Röstung
Maasse

frischer Kiesschlieg aus den Trichtern nachrollt. Die in den Ofen tretende über die Erzsichten auf den unteren 4 bis 5 Platten aufwärts, wärmt sich verlässt mit etwas Schwefligsäure gemengt den Ofen, steigt in einem Kanal

871, 214; 1876, 297; 1878, 302; 1886, 257.



empor, erwärmt sich hier noch an vorhandenen Gasabführungsröhren, tritt dann in den Ofen, zieht nach unten, die heissen Röstgase treten aus dem Röstofen durch schachtförmige Kanäle und gehen dann nach der Bleikammer. Diese Ofen sind nur noch wenig verwendet.

Für Feinkies ist besonders beliebt der Plattenofen von Malberg. In diesem Ofen (Fig. 336 zeigt denselben im Längendurchschnitt) wird der dem Ofen steigenden Gasen entgegengeführte Feinkies von Platte zu Platte hinabgearbeitet.

Fig. 335.

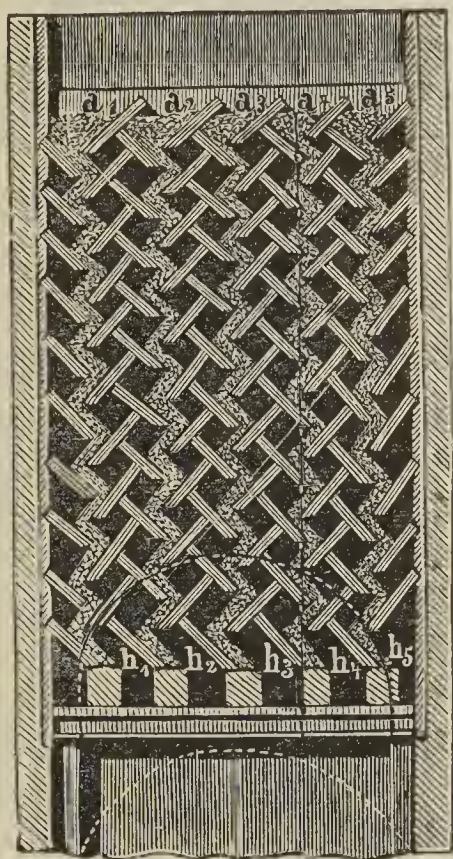
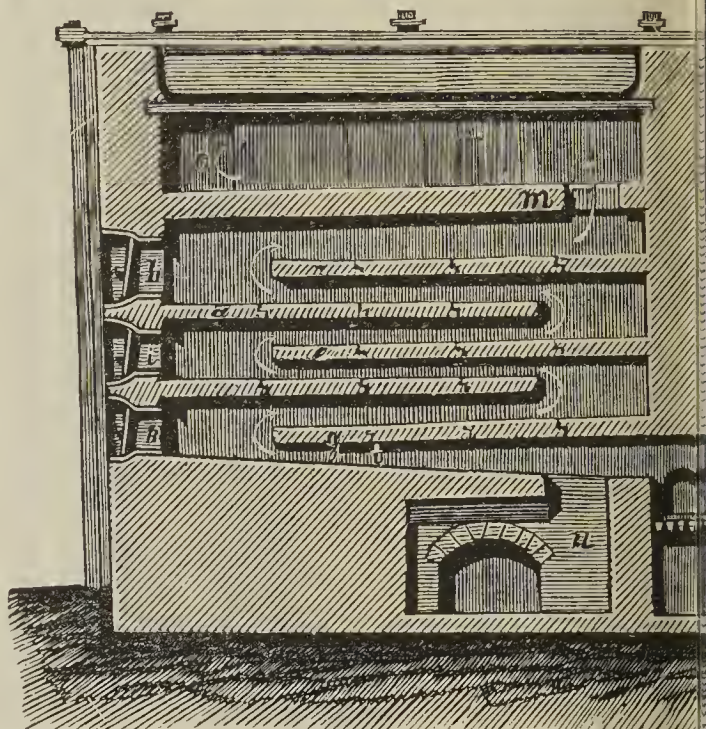


Fig. 336.



ihn in Betrieb zu setzen, dient der Rost *a* mit Feuerthür *b*, die man jedoch sobald der Ofen glühend geworden ist. Man beschickt die obere Platte *n* und schafft es durch die Arbeitsthüren *h*, *i* und *k* etwa alle 2 Stunden auf eine Platte, bis schliesslich die Abbrände die untere Platte bei *u* verlassen. Die Gase ziehen in entgegengesetzter Richtung über alle Platten hin.

Rösten der Blende. Der Ofen von Eichhorn und Liebig besteht aus einer grösseren Anzahl vollkommen von einander getrennter 6- oder mehrsohligen Kammern *r* (Fig. 337 und 338), welche durch die einem Generator *G* entzogene die Züge *n* durchstreichenden Feuergase von aussen geheizt werden. Um die Gase in den langgestreckten Feuerzügen genügend vertheilen zu können, wird an verschiedenen Stellen durch Kanäle *l* erwärmte Verbrennungsluft den Generatoren zugeführt. Die auf der Decke des Ofens durch die ausstrahlende Wärme des Generatorwerkes vorgewärmte Blende gelangt durch den Trichter *t* jeder einzelnen Kammer auf die oberste Sohle und wird dort gleichmässig ausgebreitet. Von da wird das Erz nach 6- bis 8stündigem Verweilen auf die zweite Sohle gebracht, nach dem Verweilen auf die dritte Sohle, nach der zunächst darunter liegenden Sohle, durch die bald hinten, bald vorne liegenden Unterbrechungen *a* des Bodens weiter befördert, während die oberen Sohlen immer wieder mit neuem Erze beschickt werden. Das Erz verweilt je nach seiner Beschaffenheit, 36 bis 48 Stunden im Ofen, ehe es abgeröstet wird. Der Abfallkanal *k* den Ofen verlässt und in den Abkühlungsraum *o* fällt. Zur Erzielung einer vollständigen Abröstung auf der 6. Sohle muss die zugeführte Luft

werden. Zu diesem Zwecke sind die Ofenöffnungen möglichst luftdicht ver-
so dass die Röstluft gezwungen ist, ihren Weg durch ein unter jeder Röst-
angebrachtes Rohr *e* zu nehmen und so, in den in der Sohle des untersten Feuer-
gesparten kleinen Kanälen *y* herstreichend, stark erhitzt wird. Die Zu-

Fig. 337.

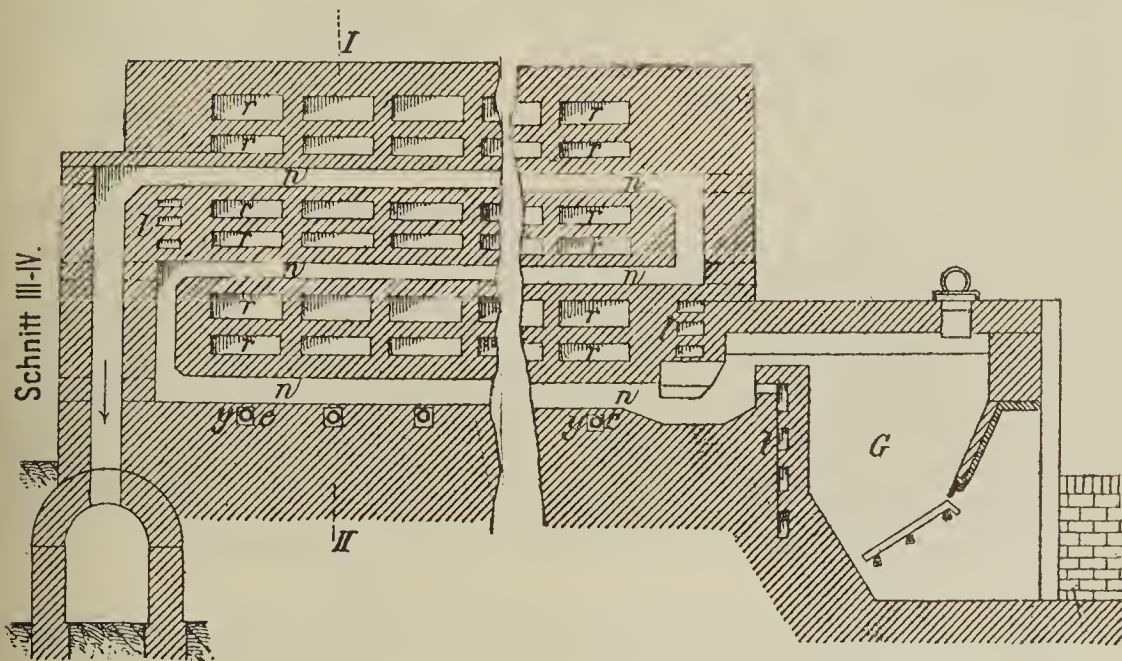
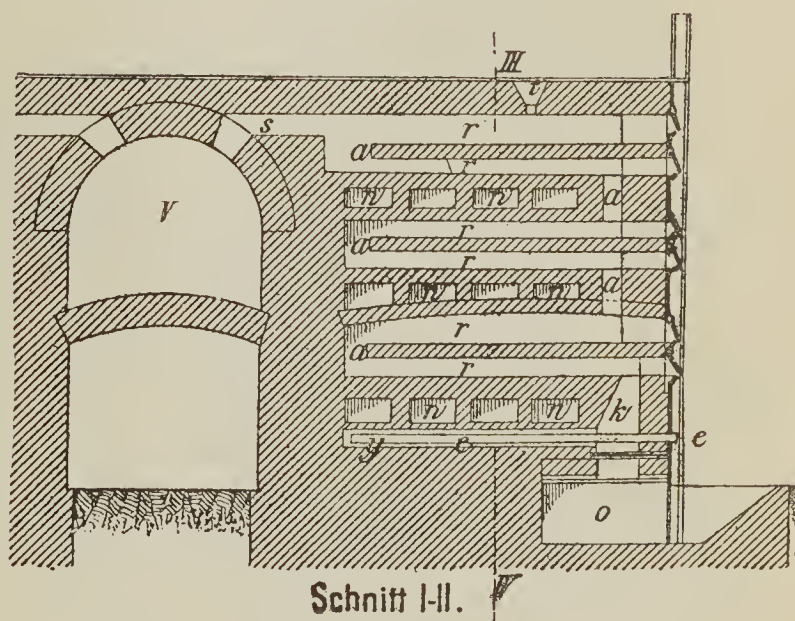


Fig. 338.

der Luft kann für jede Röst-
durch einen an der Mündung
s e angebrachten Schieber genau
werden. Die erhitzte Röstluft
nen Weg durch den Abfallkanal
e Erzlagen — entgegengesetzt
gung derselben — hinweg, hier-
er an Schwefel reichere Be-
antreffend, durch deren Oxy-
sich mit Schwefligsäure sättigt,
ngt endlich durch den Kanal s
mtlichen Röstkammern gemein-
ugstaubkammer *V*, aus welcher
ase ihren Verwendungszwecken
n.



der Rhenania bei Aachen hat sich nach Hasenclever (J. 1886, 259) der
ad gezeigt, dass die Platten dieser Oefen oft ausgewechselt werden müssen.
Röstöfen der Gesellschaft Rhenania in Stolberg bestehen aus einer Reihe über-
liegender Muffeln, welche von Feuerungsgasen umspült werden. Die indirecte
nügt für die vollständige Abröstung der Zinkblende. Die Erze werden in
dem Zustand oben auf den Ofen gebracht, durch Trichter in die obere Sohle
und von dort allmählich durch den Arbeiter von Muffel zu Muffel weiter ge-
nd bis zum Ende der unteren Sohle unter häufigem Umrühren vollständig ent-
. Die Luft tritt bei den Arbeitsthüren ein, geht bei Berührung mit dem glühenden
chwefligsäure über, welche in besonderen, den Arbeitsthüren gegenüberliegenden
hochgeführt wird und in die Bleikammer gelangt. Durch diese Kanäle wird
ozug ein ungehinderter und ermöglicht die Anordnung, eine Reihe von Röstöfen

in dieselbe Bleikammer zu leiten, was bei wagrechter Führung heisser schwieriger zu bewerkstelligen ist.

In 24 Stunden liefert der Ofen, an welchem je 2 Mann in jeder zwölfstündigen arbeiten, 30 bis 40 hk geröstete Blende, je nach der Beschaffenheit derselben. Der Verbrauch beträgt einstweilen täglich 980 k Förderkohlen. Es werden die Oefen theilweise feuerung, theils mit Planrost betrieben. Die Ablösung der Zinkblende erfolgte allmählich, sank bei einem Schwefelgehalt im rohen Zustande von

	19,2 Proc.	26,8 Proc.	26,5 Proc.
am Ende der ersten Muffel auf .	17,6	19,1 bis 21,9	15,4 bis 21,3
am Ende der zweiten Muffel auf	12,0	11,2 „ 14,3	9,9 „ 12,4
am Ende der dritten Muffel auf .	3,4	1,02 „ 1,48	0,75 „ 1,06
abgeröstet	0,6	0,35 „ 1,02	0,75 „ 1,06

Die Temperatur schwankt je nach dem Schwefelgehalt der Erze und betrug in der ersten Muffel 580 bis 690°, in der zweiten und dritten 750 bis 900°. Bei reichen Erzen ist die Temperatur in der ersten Muffel am heissesten, bei armen herrscht die höchste Temperatur unten. —

Neuerdings werden in Stolberg und Oker a. H. bei Erzen von hohem und hohem Schwefelgehalte drei Muffeln unmittelbar übereinander gelegt, so dass die Feuerung die unterste und oberste Muffel bespülen. Nur bei Erzen von verhältnissmässig geringem Schwefelgehalte führt man die Feuergase noch um die einzelnen Muffeln herum. Im Interesse des Zusammenhaltens der Wärme sind je zwei Oefen mit der Erde aneinander gebaut.

Beachtenswerth ist der Muffelofen der Rhenania zum Rösten von Erzen u. dgl. Die Muffeln *J K L M* (Fig. 339) liegen übereinander und werden von einem Feuerzug umspült. Die Achsen *B* sind auf der einen Seite in Lagerschalen der feststehenden Ständer *a* eingelegt, während auf der anderen Kopfseite die Achsen *B* auf einer Schlittenführung zwischen Ständer *a*¹ und *c* gelagert sind, um ein Verschieben in der Horizontalen ermöglichen. Auf den Achsen *B* sind Rollen *D D*¹ *D*² befestigt und auf diesen Sternen liegt eine Kette ohne Ende. Die Kette ist durch Gewichte, welche mittels Rolle und Kette in den Achsen *B*⁴ und *B*⁵ in Verbindung stehen, stets in Spannung gehalten, damit dieselbe immer in wagrechter Lage die Sohlen bestreicht. Die Ketten *F F*¹ sind durch die Stücke *G G*¹ mit einander verbunden. An diesen Verbindungsstücken sind auch die Rührer und Schaufeln angebracht und zwar in der Weise, dass die Rührer und Schaufeln zur Wirkung kommen, gültig, ob die Kette durch Drehung um den Stern ihre Lage verändert. An den Verbindungsstücken *G* sind die Schaufeln und an *G*¹ die Rührer angebracht. Die Verbindungsstücke werden, um ein leichtes Auswechseln der schadhaften Rührer und Schaufeln zu ermöglichen, mit ihren Enden schwalbenschwanzförmig in die Kettenglieder eingelegt. Die offenen Kopfenden des Ofens werden durch Klappen geschlossen, welche sich von selbst schliessen, nachdem ein Rührer oder eine Schaufel den Ofen verlassen hat oder in den Ofen wieder eingetreten ist, geschlossen, und zwar sind die Klappen so angebracht, dass sich dieselben in der Bewegungsrichtung der Kette öffnen. Der Antrieb erfolgt von einer besonderen Betriebskraft vermittlels der Maschine (J. 1892, 261.) — Der Ofen ist noch nicht ausgeführt.

Der mechanische Röstofen der Gesellschaft Vieille Montagne (J. 1892) ist in Oberhausen in Betrieb. Dieser Blenderöstofen besteht aus mehreren übereinander liegenden Rostsohlen *A* (Fig. 340 und 341 S. 392), an welche sich eine vertikale Rostfläche *B* anschliesst. Das in den Trichter *a* geschüttete zerkleinerte Erz wird mittels zweier Walzen nach und nach durch Kanäle *k* auf die oberste Rostsohle *A* um mittels der sich drehenden Schürhaken auf die darunter liegenden Rostflächen *B* gefördert zu werden. Die Feuergase der Feuerung *F* bestreichen den Herd *B*, die einzelnen Rostsohlen *A* und entweichen durch die Staubkammer *C* in den Abzug.

vorrichtung besteht aus einer senkrecht durch den Ofen gehenden Achse b , an welcher die Schüreisen e tragen. Der Abschluss zwischen der Achse und dem Ofen geschieht mittels Asbestpackung. Die Achse b befindet sich in einer eisernen

an welcher sie an verschiedenen Stellen befestigt ist.

Zwischenräume zwischen den Schürhaken steigt von unten Kühlwasser und verhindert dadurch ein schnelles Zerstören der Schürhaken.

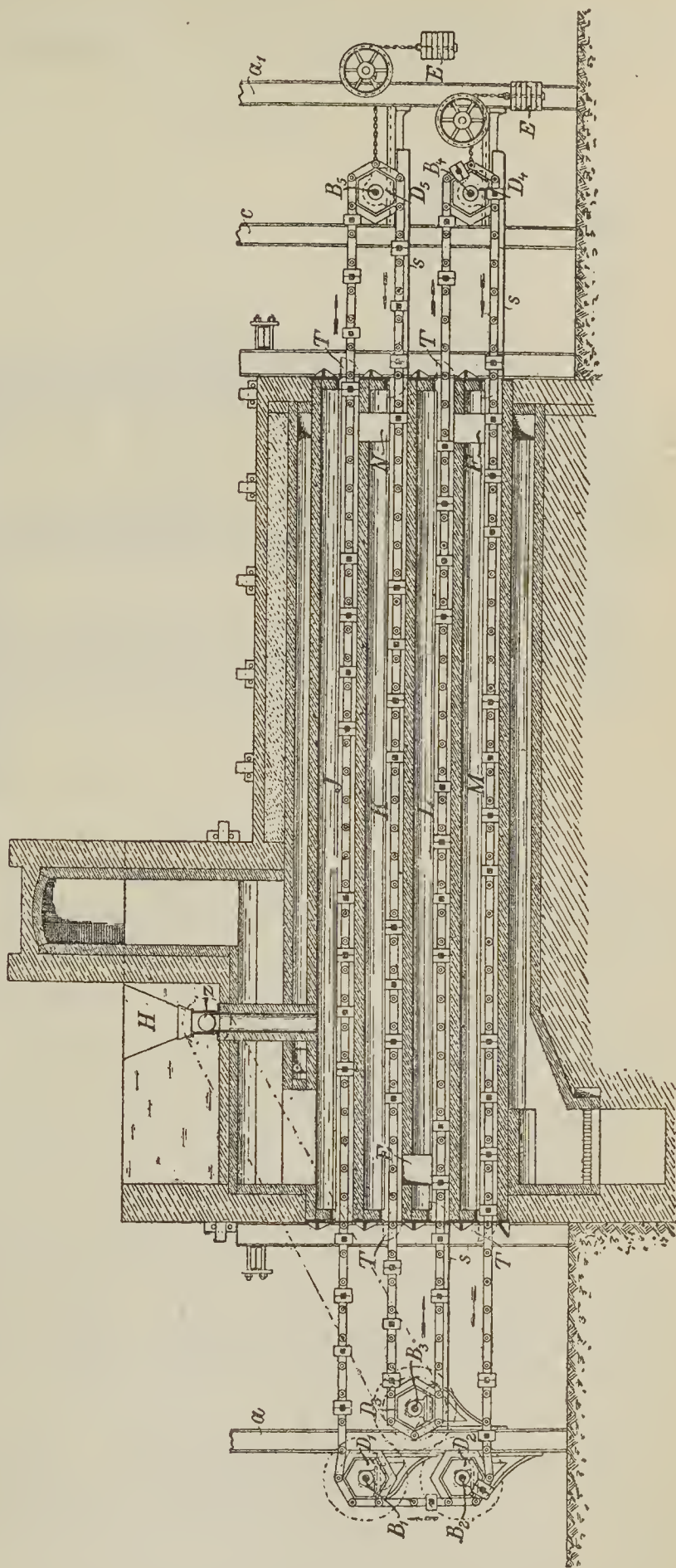
Die gezahnten Schürhaken sind in der radialen Richtung an den Armen e befestigt und dienen lediglich zum Durchschneiden des Erzes. Die glatten Schürhaken f dagegen sind schräg zur Richtung des Armes e angebracht und bewirken den Trans-

umgerührten Erzes je nach der Winkelstellung entweder in der Mitte nach dem Ofen oder von hier nach der runden Röstsohle.

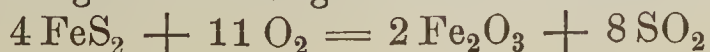
Die Schürhaken in der Mitte oder an den Röstsohlen entsprechend der Stellung der Schürhaken f bilden eine Oeffnung in der Röstsohle, durch die das durch einander gehende Erz auf die darunter liegende Röstsohle, wird hier aber durch die Schüreisen m umgeleitet und durch die Schürhaken wieder nach der Oeffnung in der Röstsohle beschliesslich zur Todtsohle auf den Herd B .

Die Vorrichtung ist der mechanische Rührer von Frasch (J. 1894), welcher sich in Amerika bewährt hat, während die Blende von Preis (J. 1892) und die Vorrichtung von Mandsberg (J. 1899) keinen Herd haben. Letztere wurde voriges Jahr auf der Hütte in Oberschlesien

Fig. 339.

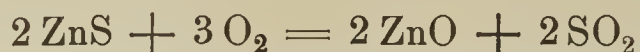


Zusammensetzung der Röstgase. Nach der Gleichung:



480 k Schwefeleisen (11×32) = 352 k oder ($11 \times 22,3$) = 245,3 cbm Sauerstoff
und geben (8×64) = 512 k oder ($8 \times 22,3$) = 178,4 cbm Schweflig-

säure¹⁾. Man erhält also nicht — wie beim Verbrennen von Schwefel — Raumtheil Schwefligsäure, sondern für 100 l Sauerstoff nur 72,7 l Schwefligsäure-Blende:



für 100 l Sauerstoff sogar nur 66,7 l Schwefligsäure. Beim Verbrennen von in atmosphärischer Luft kann daher das erhaltene Gasgemisch theoretisch 21

Fig. 340.

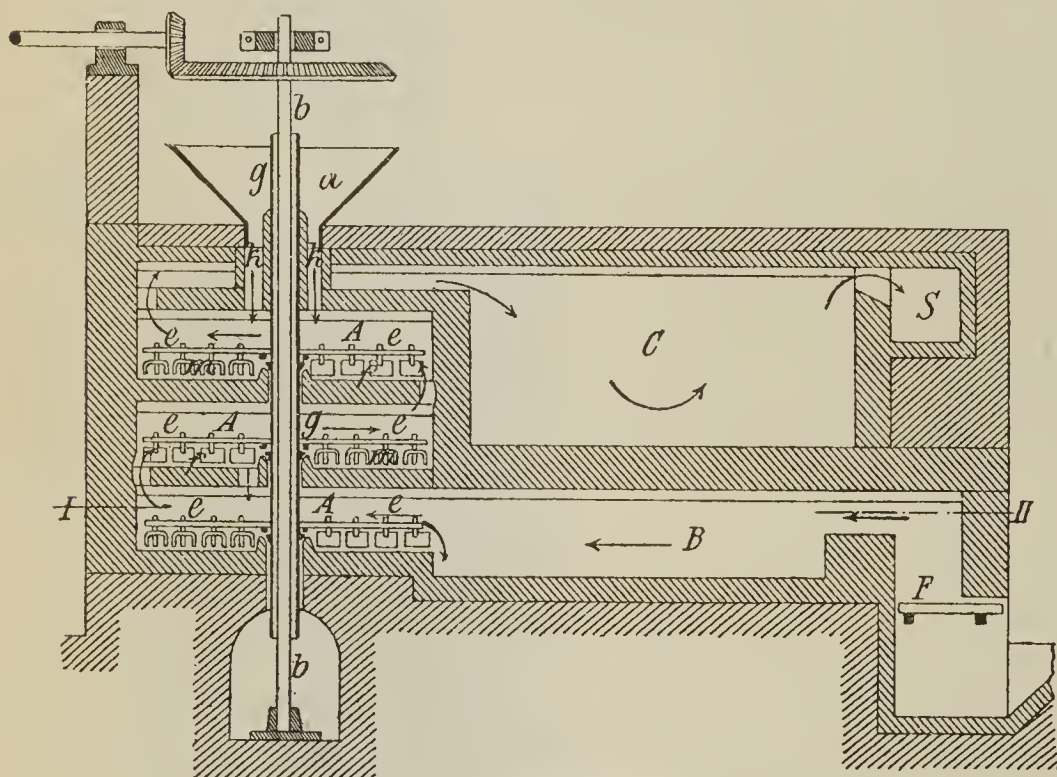
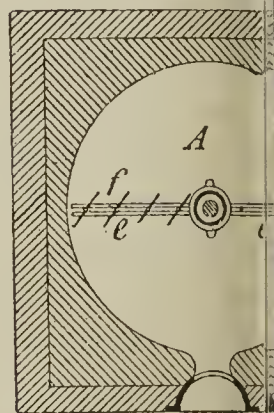


Fig. 341.

Schnitt. I-II.



Schwefligsäure während die von Schwefelkies und von Blende Schwefligsäure können. Th

wird aber dieser Gehalt nicht erreicht, weil immer ein Theil der Schwefelsäure (SO_3 oder durch atmosphärische Feuchtigkeit H_2SO_4) bildet. Beim Verbrennen von Schwefel ist diese Schwefelsäurebildung meist gering, sie beträgt bei Schwefelkies bis 20 Proc. der vorhandenen Schwefligsäure (vgl. S. 40). Wenn die Schwefligsäure als solche benutzt werden, so bedingt dieser Umstand erhebliche Verluste.

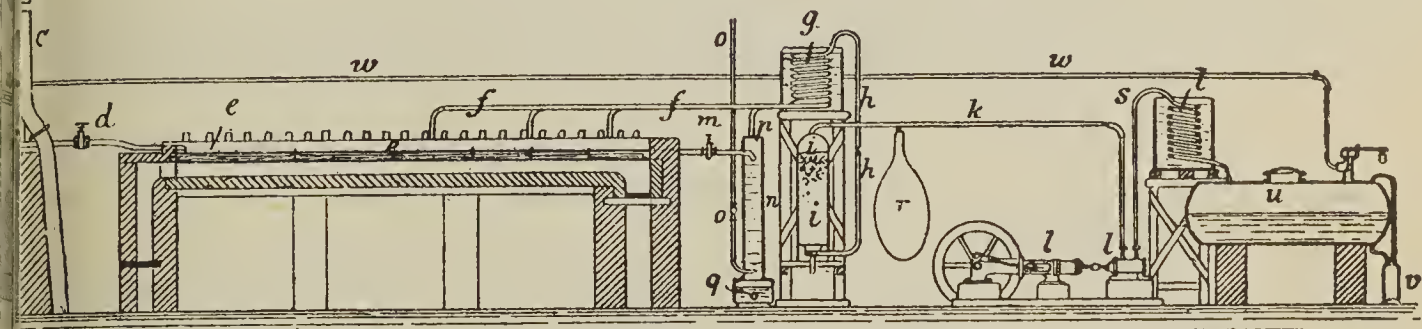
Flüssige Schwefligsäure²⁾. Zur Herstellung von flüssiger Schwefligsäure hat sich das Verfahren von Hänisch und Schröder bewährt. Man lässt das Gas oder dgl. durch Rohr *a* (Fig. 342) in den Thurm *b* treten, der mit Kieselsteinen gefüllt ist, und in welchem beständig ein Sprühregen kalten Wassers herabfällt, durch die Schwefligsäure gelöst wird. Die nicht gelösten Gase (Stickstoff und Wasserstoff) treten durch das Rohr *c* aus. Die wässrige Lösung von Schwefligsäure tritt beständig durch das Rohr *d* in eine Reihe geschlossener Bleipfannen *e*, in welchen sie bis zum Sieden erhitzt wird. Die dabei entweichenden Dämpfe von Schwefligsäure gelangen durch das Rohr *f* in die Kühlschlange *g*, welche von kaltem Wasser umgeben ist, und von hier durch das Rohr *h* in den Kessel *i*, in welchen Schwefelsäure gespritzt wird, um die Schwefligsäure vollkommen von Wasser zu befreien. Im Kessel *i* kommen die Gase durch das Rohr *k* in die Pumpe *l*. — Die flüssige Schwefligsäure aus den Bleipfannen *e*, welche noch geringe Mengen Schwefligsäure in Lösung enthält, geht zu weiterer Behandlung durch das Rohr *m* in den Behälter *n*, in welchem sie an ein Wasser-Netz angebracht sind, und fließt hier in Form eines Sprühregens einem Da

1) Vgl. F. Fischer: Stöchiometrie (Hannover, 1875).

2) J. 1884, 271; 1886, 267; 1887, 497; 1888, 397.

welcher durch das Rohr *o* eingeführt wird. Die dadurch freiwerdenden von Schwefligsäure werden durch das in das Rohr *f* mündende Rohr *p* abgezogen, ziehen ebenfalls die Kühlschlange *g* und den Kessel *i* und vereinigen sich mit den übrigen Schwefelsäuredämpfen. — Das in der Schlange *g* ver-

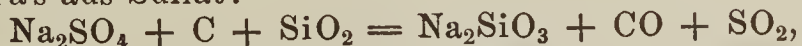
Fig. 342.



Wasser fließt durch Rohr *p* in den Behälter *n* zurück und wird mit dem übrigen des Behälters *n* bei Bedarf durch das Rohr *q* abgelassen. — Um den Druck in der Leitung zu regeln, ist der Taffetsack *r* in das Rohr *k* eingeschaltet, wobei die Umdrehung der Pumpe *l* nach der Grösse dieses Sackes geregelt wird. Die in der Pumpe gepressten Gase treten durch das Rohr *s* in die Kühlschlange *t* und werden abgekühlt. Aus der Kühlschlange *t* fließt die Säure in den Kessel *u*, aus welchem die Säure zur Versendung geeignete Flaschen *v* abgelassen wird. — Um die mit den Gasen (Sauerstoff und Stickstoff) gelegentlich abführen zu können, ist an den Kessel ein mit Ventil versehenes Rohr *w* angeschlossen, durch welches dieselben in den Absorptionsturm *b* geleitet werden.

Das Verfahren wird u. a. auf der Zinkhütte zu Hamborn bei Oberhausen ausgeführt. Schwefligsäure wird von hier aus in Kesselwagen von 100 hk Inhalt oder sogenannten Kesselwagen von 5 hk Inhalt verschickt und vortheilhaft in Eisfabriken (S. 375), in Zuckerfabriken zur Saturation, sowie in Papierfabriken zur Herstellung von sogenanntem Sulfitstoff verwendet.

Das Verfahren verdient auch Beachtung für die Verwerthung der Schwefligsäure, welche beim Schmelzen von Glas aus Sulfat:



bei der Herstellung von Ultramarin u. dgl. entweicht.

Eigenschaften. Schwefligsäure (d. h. Schwefeldioxyd) ist ein stechend riechendes, brennbares Gas, welches durch Druck oder starke Abkühlung verflüssigt wird (vgl. S. 377). Es löst bei 0° 79,8 (= 229 g), bei +10° 56,6 und bei +20° 39,4 l Schwefligsäure. (J. 1899, 357.)

Schwefligsäure ist ein heftiges Blutgift. Schwefligsäurehaltige Luft wirkt nach Lehmann (J. 1893) bei 0,012 ‰ noch wenig lästig, bei 0,03 ‰ aber sehr unangenehm. Von Sauerstoff und Wasserstoff sollten höchstens 0,01 Proc. in der Luft enthalten sein, schon 0,1 Proc. wirkt tödtlich. (J. 1892, 288.)

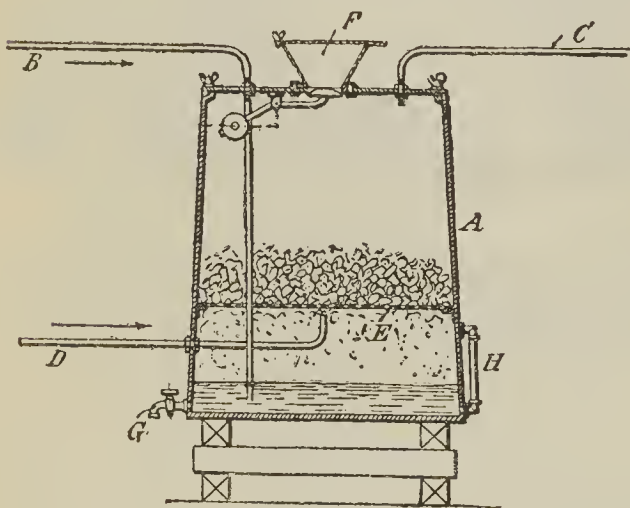
Anwendung. Die Schwefligsäure dient besonders zur Schwefelsäurefabrikation, ferner in der Papierfabrikation, zur Darstellung von Sulfat aus Chlornatrium, zum Aufschliessen von Gestein bei der Alaunfabrikation; zum Conserviren (Schwefeln) der eingemachten Früchte, des Weines, des Hopfens, des Fleisches, des Dextrinsyrups, des Zuckersaftes bei der Bierfabrikation, als Desinfectionsmittel, zur Eisbereitung, zum Bleichen von thierischen Seide, Wolle, Badeschwämme, Federn, Leim, Darmsaiten, Hausenblase), von Korb- und Leinwand u. dgl.

Die Schwefligsäure, als Hüttenrauch u. dgl.¹⁾ ist von verheerender Wirkung auf Pflanzen, namentlich sind Coniferen überaus empfindlich gegen Schwefligsäure. Von den vorgeschlagenen Mitteln hat sich nur das Verfahren von Hänisch und Schröder und das mit Kalk bewährt.

Calciumsulfid, CaSO_3 , bez. Calciumbisulfid wird erhalten, wenn das Brennen von Schwefel oder Rösten von Schwefelkies erhaltene Schwefligsäure durch Kalksteinen gefüllte Thürme geleitet wird, während von oben Wasser herunterfließt oder besser, indem man die Schwefligsäure durch Kalkmilch leitet. Die saure Lösung wird in grossen Mengen zur Herstellung von Zellstoff (Sulfitstoff) für Papier (s. d.) verwendet²⁾.

Natriumbisulfid. Zur Herstellung von Natriumbisulfid wird eine gesättigte Sodalösung mit Schwefligsäure. Sie verwendet einen Bottich *A* (Fig. 343) mit gelochtem Zwischenboden *E* zum Aufschütten von Krystallsoda und gasdicht schliessendem Deckel mit Trichter *F* zum Einfüllen.

Fig. 343.



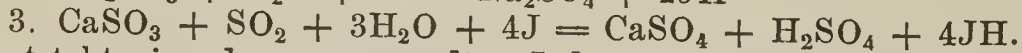
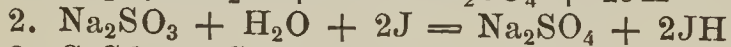
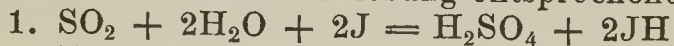
Durch den Deckel tritt eine Leitung ein, welche durch den Zwischenboden bis zum Boden des Bottichs geht und zum Zweck des Schwefligsäuregases dient. Eine Leitung *D* tritt seitlich unterhalb des Zwischenbodens ein und geht in der Achse des Bottichs bis nahe zum Zwischenboden; sie dient zum Einleiten des Wasserdampfes. Von oben geht ein Abzug *C* für die entwickelte Schwefligsäure, überschüssige Schwefelsäure und verunreinigenden Gase ab. Am Boden des Bottichs befindet sich ein Ablasshahn *G* zum Ablassen (J. 1899). Das zweifach schweflige Natrium, Natriumbisulfid, Bisulfid-

oder Leukogen, NaHSO_3 , findet anstatt des thioschwefelsauren Natrium als Bleichmittel für der mit Chlor gebleichten Stoffe (Holzmasse, Papier, Stroh, Lumpen, Gespinne, Gewebe aus Hanf, Leinen, Baumwolle und Jute), sowie zum Bleichen und Färben der Wolle Anwendung. Als Mittel zur Conservirung von Bier, Wein, Fleisch, etc. für die Zwecke der Weissgerber u. dgl. wird es ebenfalls benutzt.

Natriumthiosulfat (früher unterschwefligsaures Natrium oder Natriumbisulfid genannt), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Nach E. Kopp stellt man zunächst thiosulfat

1) J. 1881, 168; 1883, 273; 1884, 303; 1899, 116; — J. v. Schröder und C. Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch (Berlin, Parey).

2) Die Bestimmung der freien Schwefligsäure (bez. Bisulfid) neben Sulfid geschieht durch Titration mit Jodlösung entsprechend den Zersetzungsgleichungen:



Es entsteht eine dem angewandten Jod äquivalente Menge Jodwasserstoff, die Schwefligsäure wird zu Schwefelsäure. Ist die Schwefligsäure frei gewesen, so entsteht eine entsprechende Menge freier Schwefelsäure, war sie gebunden, so bleibt auch die Schwefelsäure gebunden. Wenn man nun am Schlusse der Titration mit Jod die Gesamtmenge der freien Schwefelsäure alkalimetrisch bestimmt und von dieser diejenige der Jodwasserstoffsäure abzieht, hat man die Menge der gebildeten freien Schwefelsäure und damit auch der freien Schwefligsäure. — Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung des Schwefligsäuregehaltes der Kiesofengase, indem die von der Schwefligsäurebestimmung der Gase herrührende Jodlösung mit $\frac{1}{10}$ -Natron autitriert wird. Was davon mehr gebraucht wird als den aus der Jod gebildeten Säuren entspricht, zeigt die in den Röstgasen enthaltene Schwefelsäure (S. 406.) — Lunge bestimmt die Gesamtsäure alkalimetrisch (J. 1890, 445).

leium dar, indem man Schwefligsäure auf das beim Auslaugen der Rohsoda übriggelassene Calciumsulfuret der Sodafabriken (vgl. diese) einwirken lässt, und das Kalksalz durch eine Lösung von Natriumsulfat zersetzt, wobei sich Gyps fällt und thioschwefelsaures Natrium in Lösung bleibt.

hat die technisch wichtige Eigenschaft, mit Silberoxyd ein leicht lösliches Doppelschwefelsaures Silber-Natrium NaAgS_2O_3 zu bilden und deshalb unlösliche Silberverbindungen, wie Jodsilber und Chlorsilber, mit Leichtigkeit aufzulösen, daher seine Anwendung in der Photographie und zur Silbergewinnung (S. 284). Thioschwefelsaures Natrium löst Jod in großer Menge, daher seine Anwendung in den jodometrischen Methoden. In den Schwefelbädern findet es zuweilen zur Entfernung der Arsenigsäure aus der Kammeressigsäure Anwendung, indem es mit der Arsenigsäure zu Schwefelarsen und Natriumsulfat sich umsetzt. Endlich findet das thioschwefelsaure Natrium auch zur Darstellung des Quecksilber- und Antimon- und zur Bereitung von Anilin- oder Aldehydgrün (Emeraldin), beim Färben der Wolle sowie (nach Lauth, 1875) als Beize beim Wollfärben mit Methylgrün. Das thioschwefelsaure Blei wird als Bestandtheil der Zündmasse phosphorfreier Zündhölzchen angewendet; Kupferverbindung ist zu gleichem Zwecke in Vorschlag gebracht worden.

Schwefelsäure.

rauchende Schwefelsäure. In der Rothglühhitze werden die schwefelhaltigen Salze unter Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen (oder von Schwefligsäureanhydrid) zersetzt, mit Ausnahme der schwefelsauren Verbindungen der Alkalien und der alkalischen Erden. Eisenvitriol zerfällt in der Rothglühhitze in Eisenoxyd, wasserfreie Schwefelsäure und Schwefligsäure: $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_2$. Da derselbe nicht vollständig entwässert wird, so erhält man die sog. rauchende Schwefelsäure, ein veränderliches Gemenge von wasserfreier Schwefelsäure (Anhydrid SO_3) mit Schwefelsäure (H_2SO_4) oder auch ein Gemenge von Schwefelsäure mit Pyroschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, in wechselnden Verhältnissen. In den Sodafabriken Böhmens benutzt man zur Darstellung des Vitriolöls den sehr unreinen Eisenvitriol, der schon wesentlich Ferrisulfat enthält: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$.

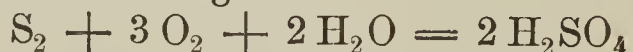
Zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure lässt man in Böhmen Vitriolstein an der feuchten Luft verwittern und laugt sie dann aus. Die erhaltene Salzmasse wird bis zur Trockne abgedampft und in Kesseln möglichst entwässert. Die Salzmasse (Vitriolstein oder Rohstein) wird in Flammöfen noch weiter erhitzt, um sie zu entwässern und darin noch in reichlicher Menge enthaltene Ferrosulfat in Ferrisulfat überzuführen. Vitriolstein, der calcinirte Vitriolstein wird in dem Galeerenofen geglüht. Derselbe enthält zwei Theile Eisen in irdenen Kolben, deren Hälse so eingemauert sind, dass die Mündungen der Vorlagen in die Kolben eingeführt und verkittet werden können. Die Kolben werden mit je 1,25 k der rauchenden Schwefelsäure beschickt, die zuerst übergehende Schwefligsäure enthaltende wasserhaltige Schwefelsäure wird abgelaufen, welche nicht aufgefangen. Beginnen aber weisse Nebel von wasserfreier Schwefelsäure zu zeigen, so legt man die Vorlagen, welche ungefähr 30 g Wasser enthalten, vor. Nach der Destillation, nachdem die Fugen mit Kitt lutirt worden sind. Nach 24 bis 48 Stunden ist die Destillation beendet. Die Kolben werden von Neuem gefüllt und bei derselben Destillation dieselben Vorlagen mit der schon übergegangenen Säure abermals vor. Nach viermaligem Abtreiben hat das Vitriolöl die erforderliche Concentration. In den Kolben bleibt als Rückstand rothes, noch etwas Schwefelsäure enthaltendes Eisenoxyd zurück (Par, Caput mortuum Vitrioli, Pariser Roth). — Das Verfahren ist durch das neue Destillationsverfahren (S. 426) bedeutungslos geworden.

Natriumbisulfat (NaHSO_4) gibt beim Erhitzen bis zum Schmelzen Wasser ab unter Entwicklung von pyroschwefelsaurem Natrium: $2\text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, welches bei weiterem Erhitzen (bei etwa 600°) in Schwefelsäureanhydrid und in neutrales Sulfat sich spaltet: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Das sich entwickelnde Schwefelsäureanhydrid leitet man in Wasser. — Wolters empfiehlt zur Darstellung des Anhydrids ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Natriumpyrosulfat zu erhitzen. Noch unter der Rothglühhitze wird Schwefel- und ein Doppelsalz $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ bleibt zurück, das in bekannter Weise in seine Bestandtheile getrennt wird und dann in den Kreislauf der Fabrikation zurückkehrt. (S. 166; 1884, 300.)

Eigenschaften. Die rauchende Schwefelsäure ist eine hellbraune dickflüssige Flüssigkeit von 1,86 bis 1,89 spec. Gewicht. In der Kälte schiesst daraus bei Concentration Pyroschwefelsäure als krystallinische, bei 35° schmelzende Masse an, welche bei Erwärmung in Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure zerfällt ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Man benutzt sie zum Auflösen des Indigs (4 Th. rauchender Schwefelsäure lösen 1 Th. Indigo). In neuerer Zeit findet sie in grösserer Menge in der Verarbeitung der Ozokerite und in der Darstellung verschiedener Theerfarbstoffe (s. d.) ausgedehntere Anwendung.

Festes Vitriolöl, Pyroschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, bildet sich durch Anhydrierung von 1 Mol. Anhydrid (S. 425) in 1 Mol. Schwefelsäure: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Gewöhnliche Schwefelsäure¹⁾. Weitaus die meiste Schwefelsäure wird noch durch Oxydation der beim Verbrennen von Schwefel (S. 386), namentlich beim Rösten von Kiesen und Blende (S. 388) erhaltenen Schwefligsäure mit Sauerstoff gewonnen. Nach der Gleichung



erfordern 64 k Schwefel 67 cbm Sauerstoff oder 320 cbm atmosphärische Luft oder 36 k Wasserdampf zur Bildung von 196 k Schwefelsäure. Aus den Erträgen (S. 410) ergibt sich, dass für die Herstellung von Schwefelsäure die Röstgase aus Schwefligsäure mindestens 50 Vol. Sauerstoff enthalten müssen. Thatsächlich muss überschüssiger Sauerstoff vorhanden sein, wenn die S. 409 besprochenen Hüttenwerke nicht gar zu langsam vor sich gehen sollen. Unter Berücksichtigung der in der gebildeten Schwefelsäure enthaltenen daher die in die Bleikammern eingeleiteten Gase aus Schwefel etwa 12 Vol.-Proc., bei Schwefelkies etwa 7, bei Blende 6 bei Schwefligsäure.

Bleikammern liefern z. B. noch die meiste Schwefelsäure²⁾.

Calvert und Johnson (J. 1863, 210) fanden, dass das Blei durch Schwefelsäure mehr angegriffen wird, je reiner es ist. Cookson (J. 1882) fand, dass starke Säuren

1) Geschichte. Anfang des 17. Jahrhunderts machte Angelus Sala die Beobachtung, dass beim Verbrennen von Schwefel in einem feuchten Gefässe bei überschüssiger Schwefelsäure bilde; er stellte nach diesem Verfahren in der Apotheke Schwefelsäure dar. Einige Zeit nachher (etwa 1620) setzte man auf den Rath von Lefèvre und Lemeire Schwefel eine gewisse Menge von Salpeter, um die Verbrennung zu befördern. Der Erfinderschlag fand in England, wo er durch Cornelius Drebbel bekannt geworden war, grosse Anwendung. Ward gründete zu Richmond bei London (gegen 1740) eine Schwefelsäurefabrik; die Ballons, mit denen gearbeitet wurde, hatten eine Fassung von 300 l. Durch dieses Verfahren fiel der Preis der Schwefelsäure, der bis dahin 25 Mark pro Kilogramm betrug, auf 4,8 Mark. Gegen das Jahr 1746 ersetzte man auf Vorschlag von Roöbuck und Garbett die Glasballons durch Bleikammern, in deren Mitte auf einer Eisenbahn ein Wagen gefahren wurde, welcher eine grosse Schale aus Schwarzblech trug, in die man das Gemenge von Schwefel und Salpeter verbrannte. In Folge der Einführung der Bleikammern fiel der Preis der Schwefelsäure auf 0,32 Mark. — In Frankreich entstand die erste Schwefelsäurefabrik mit Bleikammersystem im J. 1766 in Rouen durch einen früheren Fabrikanten aus England, Namens J. Holker. Im J. 1774 führte Lafolie das Einströmen des Wasserdampfes während der Verbrennung des Schwefels ein. In Deutschland entstand die erste Schwefelsäurefabrik mit Bleikammern in Ringkuhl bei Cassel und 1820 eine Fabrik von Reichard in Döhlen bei Dresden (der Preis der Schwefelsäure betrug 1826 in Dresden 1 Mark pro Kilogramm). — Gay-Lussac verbesserte 1827 die Schwefelsäurefabrikation dadurch, dass er die Absorption der nitrösen Dämpfe durch Schwefelsäure in Kokstheuern wirkte. — J. Glover führte den nach ihm benannten Thurm in die Schwefelsäurefabrikation ein. — Perret in Lyon verwendete im J. 1832 Pyrite zur Erzeugung der Schwefelsäure. Wehrle und Braun in Oesterreich seit dem J. 1837. In England wendet man erst seit 1840 Kiese an, obgleich 1817 bereits Hill in Deptford sich des Schwefelkieses statt des Salpeters bedient hatte. In Sachsen, auf dem Harze und am Rheine trat gegen das J. 1840 die metallurgische Schwefelsäure (beim Rösten des Bleiglanzes, Kupferkieses, der Zinkblende) auf. — Vgl. namentlich G. Lunge: Handbuch der Sodaindustrie, 2 Aufl. (Leipzig, 1893).

2) In der Schwefelsäurefabrik Fouché-Lepelletier zu Javel bei Paris wurde in den sechziger Jahren eine Kammer aus Guttapercha in Gebrauch (vgl. J. 1863, 200).

ur Antimon haltiges Blei stärker angreifen als reines Blei, schwächere Schwefelsäure er Temperatur aber weniger stark als Blei ohne Antimon. Burgemeister (J. 1890) te im Betriebe während 16 Jahren eine Abnutzung von 0,7 mm.

h Versuchen von Lunge (J. 1892) ist für weitaus die meisten Fälle in der Schwefel-ikation das reinste Weichblei das tauchlichste Material zur Construction von Apparaten, Linie für Bleikammern, Reservoirs, Thürme u. dgl., aber auch für Concentrationspfannen, jedenfalls wenn diese so angelegt sind, dass das Feuer nicht zuerst die Pfannen trifft, also die Temperatur nie, auch nur zeitweise, auf 200° oder gar darüber ann. Das reinste Weichblei wird von verdünnter und concentrirter, von reiner und Säure weniger als alle anderen Bleisorten angegriffen, wenigstens bei Temperaturen der gewöhnlichen bis zu 200°. — Ein Zusatz von ganz wenig Antimon (0,2 Proc.) oder nicht erheblich schädlich; in der Kälte verhielt sich solches Blei sogar in manchen er etwas widerstandsfähiger als das antimonfreie, allerdings nur in unbedeutendem Wo es darauf ankommt, dem Blei etwas mehr Härte oder Zugfestigkeit zu geben, wird nach einen solchen geringen Zusatz von Antimon geben können, aber nur dann, wenn nur mit kalter Säure in Berührung kommen soll. Bei höherem Gehalte an Antimon Blei viel stärker als Weichblei angegriffen und der Unterschied steigert sich enorm mit der Temperatur. Für der Erhitzung über gewöhnliche Temperatur ausgesetzte Appa- also antimonhaltiges Blei durchaus zu verwerfen. Zwar erhöht ein Gehalt von 1 Proc. die Temperatur, bei der das Blei sich stürmisch in Sulfit verwandelt, um etwa 20°; da se stürmische Reaction nur bei einem ausnahmsweise hohen Gehalte an Wismuth bei turen vorzukommen scheint, wie sie im Maximum in den heissesten Concentrations- auftreten, und da das Kupfer eine viel bessere Schutzwirkung auch für diesen Fall aus- rend der Antimongehalt bei der normalen Temperatur der Pfannen eine weitaus e Abnutzung des Bleies hervorruft, so muss man von der Benutzung antimonhaltigen gerade auch für Concentrationspfannen durchaus abrathen. Antimonhaltiges nur für den Fall direct zu empfehlen, wo kalte Säure in hermetisch geschlossenen Be- aufbewahrt werden soll, wo also die Unterdrückung der bei Weichblei zu starken Gas- lung in Betracht kommt. — Kupfer lässt sich mit dem Blei nicht in grösseren Mengen legiren; für die Praxis dürfte 0,2 Proc. das Maximum des Erreichbaren sein. Ein gehalt von erheblich unter 0,1 Proc. hat wenig nützlichen oder schädlichen Einfluss auf arkeit des Bleies gegen Schwefelsäure in der Kälte; ebenso ein Gehalt bis zu 0,2 Proc. Wärme bis 100°. Bei 200° wird ein 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer enthaltendes Blei im Durch- etwas weniger als reines Weichblei angegriffen; doch sind die Unterschiede stets gering, enüber einer nitrosen Schwefelsäure meist verschwindend oder nach der entgegen- n Richtung gehend; es hat daher selbst für Säureconcentrationspfannen unter icken Umständen keinen Zweck, dem Blei einen Kupfergehalt zu geben. (Vgl. J. 1895, 395.) ber das Blei (vermuthlich durch einen Wismuthgehalt) die Eigenschaft der plötzlichen ng durch Schwefelsäure weit unter der dafür normalen Temperatur (260°) erhalten hat, mag ein Zusatz von 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer ihm diese schädliche Eigenschaft zu be-

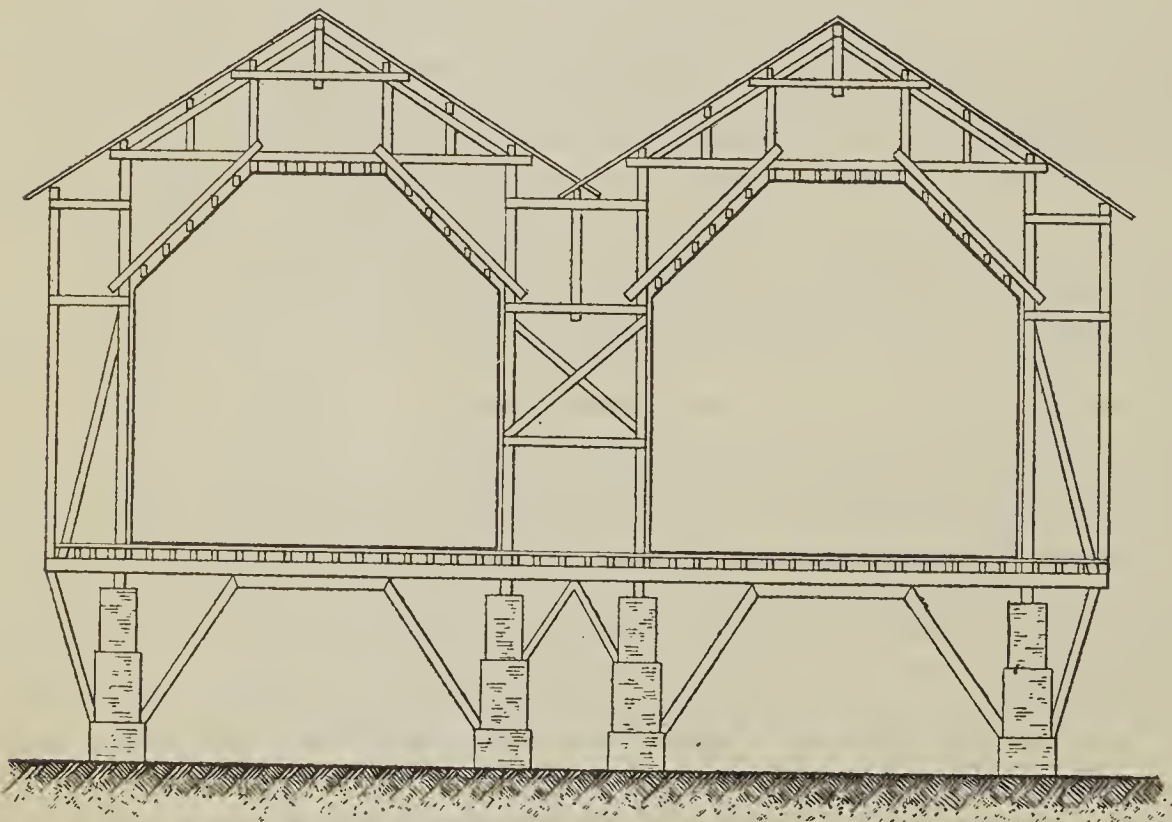
Wenn man also für die heissesten Pfannen ganz sicher gehen will, so mag man ihnen upfergehalt geben. Oberhalb 200° wirkt ein solcher Kupfergehalt ganz entschieden hützend auf die Abnutzung des Bleies ein, was für die freilich selten vorkommenden wo Blei in Berührung mit Schwefelsäure auf solche Temperaturen erhitzt werden soll, chtigt werden muss. — Der Gehalt des Bleies an Sauerstoff (Oxyden) ist stets sehr tend und steht in keiner Beziehung zu seiner Angreifbarkeit durch Schwefelsäure. — der längeren Berührung mit Schwefelsäure beobachtete Gasentwicklung steht nicht im en Verhältniss zu der wirklichen Abnutzung verschiedener Bleisorten; sie ist beim ei am grössten, bei dem weit mehr angegriffenen Hartblei am geringsten. — Der Angriff wefelsäure auf Blei steigt mit der Concentration, langsam bis zu derjenigen von gewöhn- og. „englischer“) Schwefelsäure (etwa 96proc. H_2SO_4), dann aber äusserst rasch. Schon ure von etwa 99proc. H_2SO_4 (technisches „Monohydrat“) darf durchaus nicht in Blei- behandelt werden, noch weniger rauchende Säuren. — Salpetersäure von 1,37 bis c. Gew. greift das Blei in der Kälte nur wenig an, stärkere Säure etwas mehr, doch ehr als 96proc. Schwefelsäure; Gemische von starker Schwefelsäure und starker Salpeter- üben äusserst wenig Einwirkung auf Blei. — Nitrose Schwefelsäure greift im con- en Zustande alle Bleisorten und bei allen Temperaturen stärker als reine Schwefelsäure i verdünnterer Säure (1,72 bis 1,76) ist der Angriff etwas schwächer als bei reiner Säure, e des Entstehens einer dichten Schicht von Bleisulfat. Bei noch verdünnteren Säuren, aus der Nitrosylschwefelsäure freie salpetrige Säure und Salpetersäure bildet, ist der wieder stärker. Vergleicht man die nitrosen Säuren untereinander, so findet man, dass Blei bei 65 bis 70° am wenigsten angreifen, wenn ihre Concentration zwischen 1,60 und

1,50 spec. Gew. liegt, also in den Grenzen, die bei richtigem Kammerbetriebe ohne „Kammersäure“ eingehalten werden; sowohl bei concentrirteren, wie auch bei verdünnten Säuren leidet das Blei mehr, im letzteren Falle proportional mit der vorhandenen (bildenden) Salpetersäure.

Mehrfach ist auch beobachtet worden, dass Insecten aus der Ordnung der Carabiden die Bleiplatten der Kammern durchbohren. Auf Muldener Hütte haben auch Holzwespen in den Bleiplatten hervorgebracht (J. 1876, 314). Nach G. Lunge (J. 1897) sind *Tetropium luridum* und *Hylotrupes Bajolus* Bleidurchbohrer.

Die Kammern bestehen aus dem Boden, der eine tellerähnliche Form hat und an vier Seiten etwa 36 bis 54 cm hoch nach aufwärts gebogen ist, und den Seitenwänden und der Decke. Dieselben sind aus einer grösseren Anzahl aneinander gelötheter Platten zusammengesetzt. Die Kammern werden in einem Gerüste befestigt, welches aus Ständern, Bändern und Schwellen zusammengesetzt ist. Man bekleidet zuerst die Seitenständer mit Bleiplatten und löthet sie an den betreffenden Stellen zusammen. Nachdem die Wände fertig sind, bedeckt man den Boden mit Bleiplatten, ebenso auch die Decke. Man löthet an den Ständern (an der Aussenseite der Kammer) Bleistreifen und befestigt dieselben an das Gerüst.

Fig. 344.



an verschiedenen Stellen der Kammerwände angebracht. Um von der gebildeten Säure Proben zu entnehmen, sind im Innern der Kammer an der einen langen Seite derselben sog. Tische angebracht, welche etwa 1 m über dem Boden eine Bleiplatte mit aufgebogenem Rande haben. Die auf dieser Platte sich sammelnde Säure tropft durch ein Bleirohr in einen ausserhalb der Kammer befindlichen Glascylinder, in welchem ein Aräometer schwimmt. Die Bleikammern sind fast stets verbunden mit Gay-Lussac-Thürmen und meist auch mit Glover-Thürmen.

Der von Gay-Lussac empfohlene Absorptionsthurm besteht aus einem etwa 10 m hohen Cylinder aus Bleiblech, welcher oben gasdicht geschlossen ist und unten, wie die Bleikammer, in einem mit Säure gefüllten Bleischuh steht. Der Cylinder ist mit groben Koksstückchen angefüllt, neuerdings mit Formsteinen (S. 401). Für eine gleichmässigen Vertheilung der zufließenden Schwefelsäure verwendet man meistens das Segner'sche Reactionsrad oder aber die von Lunge empfohlene Vorrichtung (Fig. 345 und 346). Aus dem Hahne *a* läuft die Flüssigkeit in das Mittelgefäß. Der Deckel *b* ist lose anzubringen, so dass das Innere von *A* leicht zugänglich ist. Unten ist *A* ausgeschnitten, so dass freie Verbindung mit dem weiteren, aber niedrigeren Troge *B* stattfindet. Dieser ist ringsum mit Schnauzen *c* versehen, von

In der Regel sind die Kammern oben mit einem Hahne versehen (J. 1876, 314). Lunge empfiehlt die Kammern oben mit einem Hahne zu versehen (Fig. 344). Der Querschnitt der Hauptkammern besteht aus doppelten Bleikammersystemen. In der Stationaria in Stolzenberg. Der Cubikinometer. Kammersystem schwankt zwischen 1000 und 1200 m. Der Boden der Kammer besteht aus Blei mit Säure. Die unteren Wände der Seitenwände sind freihängend. Die Flüssigkeit wird durch Thermometer gemessen. Die Urtheilung der Temperatur sind

cht neben einander stehen können. Sobald *B* einmal angefüllt ist, müssen
 en gleichmässig laufen, was durch gute Aufstellung und durch Nacharbeiten
 en ein für alle mal bewirkt wird. Das Gefäss *B* ist von dem weiteren
 abgeben, welcher in ebensoviele Kammern zerfällt als Schnauzen *c* vorhanden

Fig. 345.

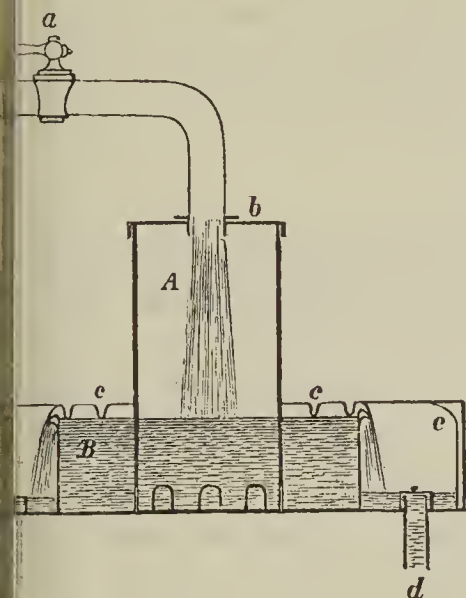
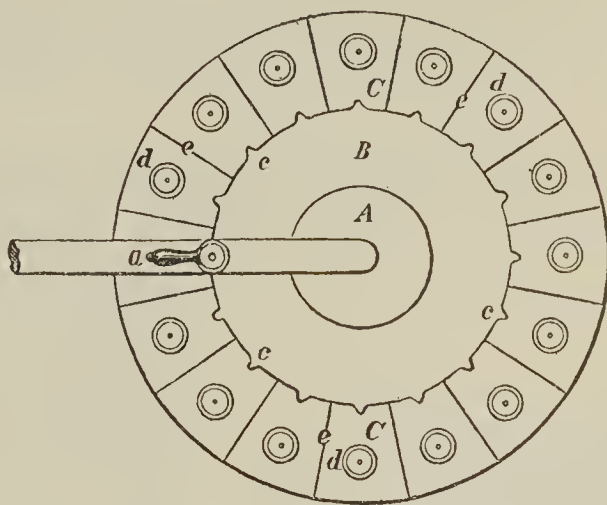


Fig. 346.



Die Kammer hat im Boden ein mit hydraulischem Verschlusse abgedichtetes
 s in die Decke des Koksthurmes, Plattenthurmes u. dgl. führt. Der hydrau-
 schluss wird dadurch erreicht, dass die Rohre *d* etwas nach oben hervorragen
 er unten nicht dicht schliessenden Kappe bedeckt sind. Die Scheidewände *e*
 en einzelnen Kammern werden derart ausgeschnitten, dass bei Verstopfung
 Vertheilungsrohre *d*, wo natürlich die entsprechende Kammer sich bald füllen
 en Inhalt nicht nach aussen, sondern in die beiden daneben befindlichen
 überläuft. Die ganze Vorrichtung wird meist aus Blei gemacht, und ist
 am leichtesten zu regeln, da man in diesem Falle die Schnauzen *c* am
 nacharbeiten kann; selbstredend ist aber auch die Construction aus Eisen,
 u. dgl. nicht ausgeschlossen.

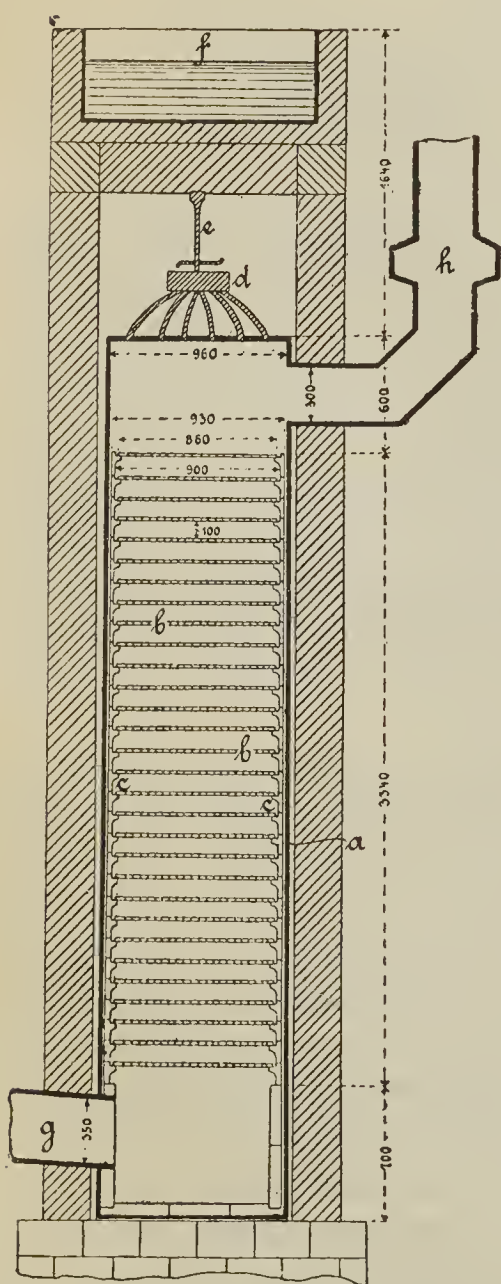
aus der Bleikammer kommenden Gase treten unten in den Koksthurm ein, geben
 toffsauerstoffverbindungen an die herunterfliessende Schwefelsäure ab und
 zum Schornstein, während die Säure (Nitrose) zum Gloverthurm geschafft
 ch Lunge (J. 1899) ist die Reaction zwischen Schwefelsäure und
 lalpetersäure eine umkehrbare, indem auch die entstehende Salpetersäure
 ylschwefelsäure unter Bildung von Schwefelsäure und Untersalpetersäure ein-
 Folge dessen stellt sich in Mischungen von Untersalpetersäure und Schwefel-
 leichgewichtszustand her, wobei alle 4 Körper, Schwefelsäure, Untersalpeter-
 osylschwefelsäure und Salpetersäure, nebeneinander vorhanden sind. Bei der
 refelsäure (66° Bé.) ist die Umwandlung der Untersalpetersäure in Nitrosyl-
 ure und Salpetersäure die Hauptreaction; die entgegengesetzte Reaction
 t dann zur Geltung, wenn die Menge der Schwefelsäure sehr gering ist im
 mit der der Salpetersäure. — Die Affinität der Schwefelsäure zur Unter-
 ure nimmt mit wachsendem Wassergehalt sehr rasch ab, so dass bei Schwefel-
 a spec. Gewicht 1,65 die Einwirkung der Salpetersäure auf die Nitrosyl-
 ure auf den ersten Plan tritt; von der hinzugefügten Untersalpetersäure
 er ein grosser Theil frei, obwohl die Menge der Salpetersäure, die sich ja erst
 action bildet, gering ist. — In der Praxis der Schwefelsäurefabrikation über-
 Menge der Schwefelsäure die der Salpetersäure so weit, dass sämtliche

Untersalpetersäure so gut wie quantitativ im Zustande von Nitrosylschwefelsäure vorhanden ist. Eine Temperatur von 100° verhindert nicht Absorption von N_2O_3 , sondern zerstört sogar die stärkere Nitrose. (J. 1893)

G. Lunge hat gezeigt, dass Koks zerstörend auf Nitrose einwirkt, unter Mitwirkung von Kohlensäure und Stickoxyd, so dass statt Koks besser Thonplatten verwendet werden. — In der Fabrik von Fikentscher in Zwickau besteht der Absorptionsapparat aus acht über einander gestellten Steinzeugröhren von 0,8 m Höhe, 0,8 m Weite, jede oben offen und mit einem durchlöchernten Boden versehen. Die Röhren befinden sich drei geneigt stehende Platten von Steinzeug, auf welchen die einströmende Schwefelsäure von 60° herabrinnt.

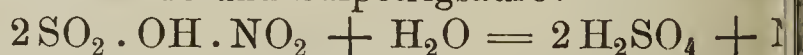
Die Plattenthürme von Lunge und Rohrmann sind aus einem Bleimantel *a* (Fig. 347) und thönernen Platten *b* zusammengesetzt; die letzteren sind durch Träger *c* in solcher Weise unterstützt, dass jede Platte ganz unabhängig

Fig. 347.



der anderen ist und nur die Rippe ihres eigenen Trägers belastet, während das Gewicht der darüber liegenden Träger und Platten von dem senkrechten Mantel des Trägers aufgenommen wird. Die Träger lassen sich leicht so einrichten, dass sie nach Belieben die ganze innere Oberfläche des Mantels bedecken und somit das Blei vor der Abnutzung durch die Reagentien schützen. Auch kann man den Querschnitt in viel freier Weise, als bei Thonröhren wählen, wenn man den Mantel aus Blei macht. Die durch das Reactionsrad *d* aus dem Behälter zu- und Ableitung der Gase bei *g* und *h* (letztere mit einer „Laterne“ versehen) bedürfen keiner Erläuterung. (J. 1889 und 1890.) Der Thurm ist als Gay-Lussac (J. 1897, 428). —

Das Denitriren der Nitrose, einer Auflösung von Nitrosulfonsäure, $SO_2.OH.NO_2$, in Schwefelsäure, hat den Zweck, die nitrösen Verbindungen wieder in den Kammerprocess einzuführen. Bei den älteren Apparaten zerfällt bei der Verdünnung der Nitrose mit heissem Wasser die Nitrosulfonsäure in Schwefelsäure und Salpetrigsäure:

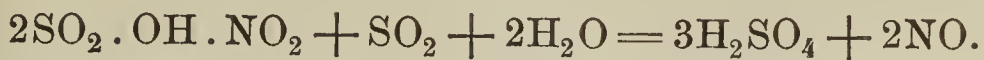


Diese Apparate (Etagenapparate, Denitrificatortrommel) sind aber wohl nur noch da im Gebrauche, wo kein Glover vorhanden ist.

Der Denitrirapparat von J. Glover ist unter dem Namen Gloverthurm gegenwärtig fast allgemein eingeführt (J. 1871, 221; 1877, 240). In erster Linie dient der Gloverthurm als Concentrationsapparat,

indem die heisse Schwefelsäure in den Thurm geführt wird und Kammerensäure den heissen Gasen entgegenströmt. Es wird die Schwefelsäure hierdurch abgekühlt und die Kammerensäure concentrirt. Die sich hierbei entwickelnden Wasserdämpfe gehen in die Bleiwassertrichter, wodurch eine wesentliche Ersparnis an Dampf beim Kammerprocess stattfindet. Sodann dient der Gloverthurm als Denitrificator für die Nitrose, welche durch den Wasserdampf unter Mitwirkung der Schwefelsäure zersetzt wird, so

aufende concentrirte Schwefelsäure denitrificirt ist und das frei gewordene Stick-
 der in die Bleikammer tritt, wo es wiederum die Bildung der Schwefelsäure



er dieser gebildeten, scheidet sich im Gloverthurm auch noch der grösste
 in den Röstgasen bereits vorhandenen Schwefelsäure ab, so dass durch diese
 ng die Leistungsfähigkeit der Bleikammern wesentlich gesteigert wird
 211). Man verwendet den Gloverthurm zuweilen auch noch dazu, die dem
 säureprocess zuzuführende Salpetersäure einfach mit der Nitrose zusammen
 en.

Gloverthurm ist aus starken Bleiplatten gebaut und mit einem Holzgerüste
 Zum Schutze der Bleiwandungen ist ein Futter von Scharmottesteinen vor-
 welches in der unteren Hälfte des Thurmes stärker ist als in der oberen Hälfte.
 wurde vielfach Quarz als Füllmaterial angewendet; später wurde fast allgemein
 ung von säurefesten Normalsteinen oder Platten eingeführt, bis schliesslich
 siebziger Jahre die Füllung mit dünnwandigen säurebeständigen Cylindern
 wurde, die jetzt auf fast allen grösseren Werken bevorzugt wird. Während
 Quarzfüllung anfänglich etwa 12 bis 15 Proc. des Raumes im Gloverthurm für
 hme von Gas frei war, welcher Raum sich durch die eintretende Verschlamung
 auf weniger als 10 Proc. reducirte, konnte man bei einer technisch richtig
 en Steinfüllung schon etwa 35 Proc. des Thurmraumes nutzbar machen. Erst
 richtig construirte Cylinderfüllung gelang es, beinahe 58 Proc. des Thurm-
 r die Aufnahme von Gas nutzbar zu machen. (Fig. 348 und 349.) Manche
 Einführung der Cylinderfüllung enttäuscht worden, und noch heute gibt es
 ete Schwefelsäurefabriken, in welchen man von Cylinderfüllung nichts wissen
 l man damit schlechte Resultate erzielt

Die Füllung des Gloverthurmes soll so
 sein, dass sie den Gasmengen ent-
 grosse Mengen Säure aufnehmen kann.
 gibt sich, dass die Flächen der Füllung
 rauh sein müssen, um grosse Mengen

it aufnehmen zu können. Wollte man Cylinder mit glasierten Flächen
 n, so würde die von oben zugeführte Flüssigkeit von den glasierten Flächen
 ell nach unten ablaufen, ohne diese dauernd zu benetzen und ohne dem
 den Gase genügend lange Zeit zur Einwirkung zu lassen. Werden ferner
 so in Thürme gesetzt, dass sich ein System von geraden Röhren ergibt,
 n die heissen Gase zu rasch nach oben steigen und wieder nicht Zeit zur Ein-
 auf die Flüssigkeit haben. Lüt y (J. 1896) lässt seit 1885 Cylinder ver-
 die bei einem Durchmesser von 16 cm eine Höhe von 12 cm und eine Wand-
 n 2 cm haben. Wenn man auf die Mitte von drei Cylindern einen Cylinder
 e in Fig. 348 und 349) und daran die anderen Cylinder anschliesst, so über-
 Cylinder drei andere. Ueber und unter jedem Cylinder bilden sich dadurch
 e Oeffnungen, welche gerade gross genug sind, um ein Verschlammen des
 zu verhindern.

den Steinen von R o h r m a n n (J. 1897, 427) zum Füllen von Gloverthürmen
 g. 350 (S. 402) zeigt, der Querschnitt des Loches so genommen, wie er den Spalten
 letzwerkfüllung entspricht. Jeder Stein ist derartig angebracht, dass die Säure
 über denselben abläuft, sondern in ihm verweilen muss. 7 Steine fassen etwa
 efelsäure, ehe ein Ueberlaufen eintritt. Dazu sind die einzelnen Lagen der
 gegeneinander in der gleichen Weise versetzt, wie es bei den Platten der Fall ist,

Fig. 348.

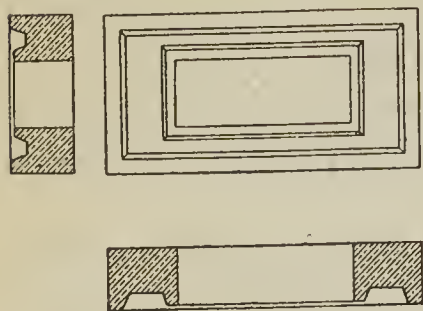


Fig. 349.



so dass also das Loch eines Steines stets überdeckt ist durch die Säureräume anderer Steine. Die Entfernung der über einander befindlichen Lagen der Steine wird durch eigene Trägersteine, welche der grösseren Leichtigkeit wegen ge-

Fig. 350.



bestimmt. Der Glover wird mit diesem Material ausgesetzt, dass eine leichte Reinigung des Thurmes ist, ohne den grössten Theil des Füllmaterials zu ver- Da gewöhnlich der untere Theil des Thurmes verlässt man nach einer Ausfüllung von etwa 1 m H dem Rost eine Unterbrechung eintreten und oberen Theil, auf einer entsprechend starken Cor ruhend, ein.

Bei grösseren Bleikammersystemen verwendet man meist einen runden Gloverthurm von etwa 3 m Dur-

Nach Lütty (J. 1896) wird der Boden des Thurmes (Fig. 351 bis 353) doppelten Lage säurefester Platten von $20 \times 20 \times 7$ cm Grösse belegt und den Angriff der Säure geschützt. Die Seitenwände werden nunmehr bis zur Kante des Rostes mit grossen Radialsteinen von 36 cm Länge bekleidet, und dass die Steine am Blei anliegen. Der im Innern verfügbare Raum hat noch Durchmesser von 2,28 m. In die Wandverkleidung baut man zugleich das

Fig. 351.

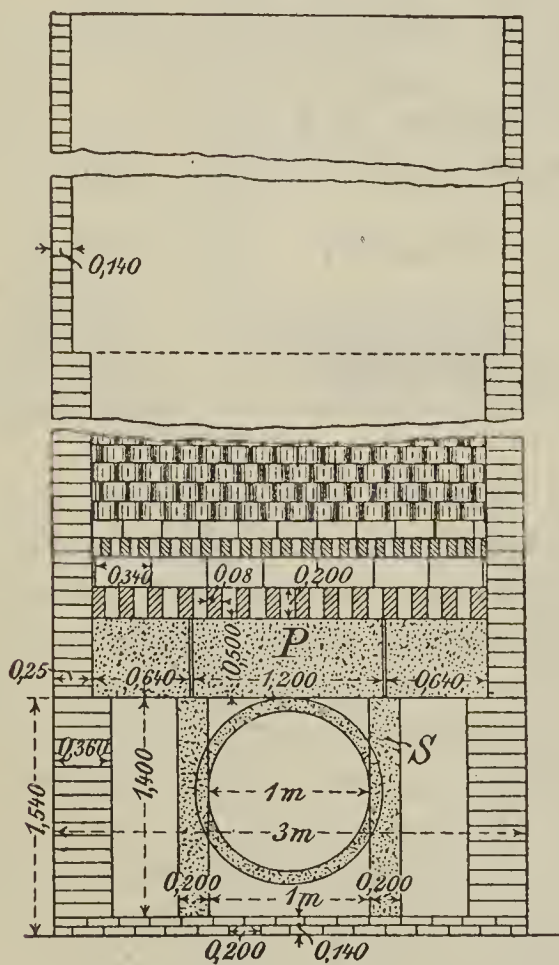


Fig. 352.

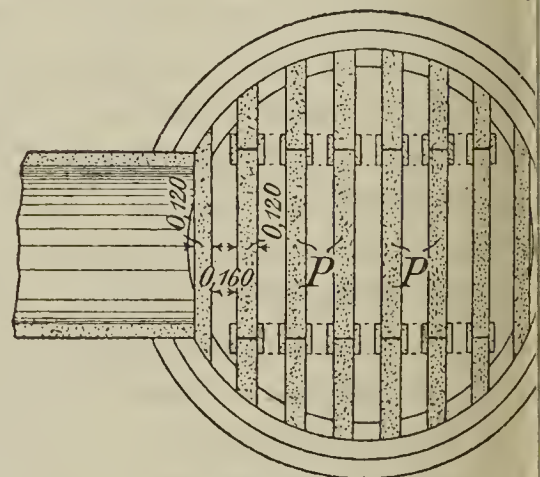
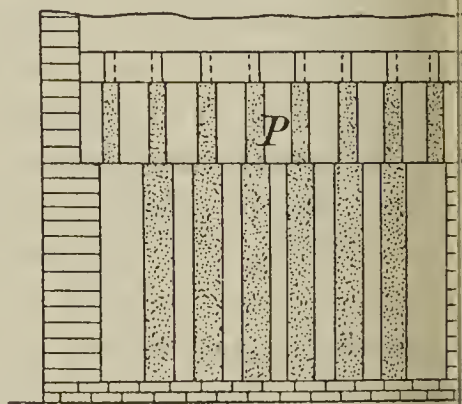


Fig. 353.

stück für die Gase ein, welches aus 4 grossen Formsteinen besteht und die Stärke wie die Wandbekleidung hat. In das Einlassstück mündet das Gasrohr aus säurefestem Material, welches an der dem Thurm abgewendet mittels Mutterschrauben mit der eisernen Gaszuleitung verbunden wird. Zur der ganzen Füllung und zur Vertheilung der Gase ist ein Rost aus säurefesten Säulen construiert. Die Säulen *S* sind 1,4 m hoch und haben einen Qu von 20×20 cm. Auf diesen Säulen stossen die 50 cm hohen, 12 cm dicken

welche sich andererseits auf die seitliche Wandbekleidung auflegen. Die Lücke der Platten sind 16 cm weit. Auf diese Plattenträger gibt man zuerst die Steine von $34 \times 8 \times 20$ cm, welche so gestellt werden, dass sie im Verbinde liegen, wie die Fig. 351 zeigt. Nachdem man nun noch 2 Schichten Normalsteine von $12,5 \times 6$ cm hochkantig im Verbinde aufgestellt hat, ist der Rost fertig. Der Rost selbst wird mit Radialsteinen von 25 cm Länge trocken hintermauert. Bei einer Höhe des Thurmes von 10 m wird die Wandbekleidung in gleicher Stärke mit Radialsteinen noch etwa 3,5 m über den Rost fortgeführt bis zur Höhe von 13,5 m. Von hier aus bis zur Decke des Thurmes hat die Wandbekleidung eine Stärke von 14 cm. Der ganze Zwischenraum über dem Roste wird nun mit den erwähnten Cylindern regelrecht ausgesetzt, wie Fig. 348 und 349 zeigen, bis zum Ende des Gasableitungsrohres.

Mann und Niedenführ (J. 1898) empfehlen einen Gloverthurm mit einer Trägerconstruction, um die Füllung des Thurmes in zwei über einander liegende Theile zu scheiden, deren unterer als Flugstaubkammer wirkt und in Folge dessen durch Einsteigeöffnung zugänglichen freien Raumes zwischen beiden Theilen unabhängig von der oberen ausgenommen und gereinigt werden kann. Der Flugstaub im Gloverthurm dort zum Absetzen kommt, wo er zuerst auf feste Flächen und Flüssigkeit trifft, wird der Thurm so construirt, dass oberhalb des Gaseinleitungsrohrs (Fig. 354 und 355) auf beliebig construirten Trägern *b* eine Aussetzung von Säurefesten aufgestellten säurefesten Steinen *c* angebracht wird, in denen, nachdem die Gase aus dem Ofen entströmenden Gase zuerst mit Flüssigkeit und festen Flächen gleich-

Fig. 354.

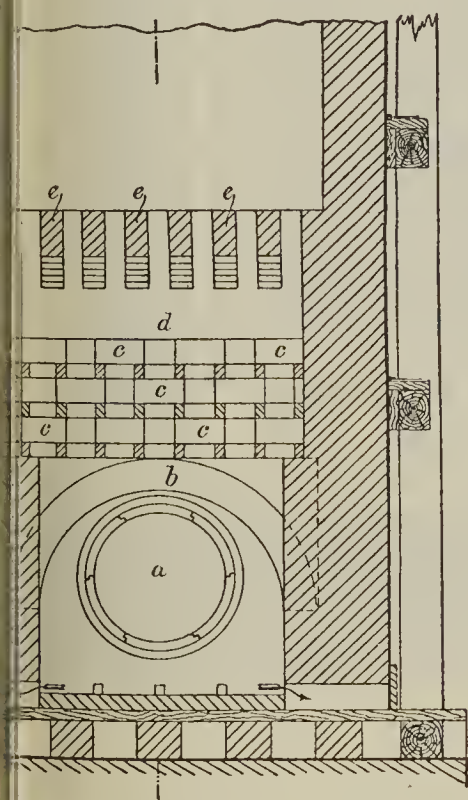
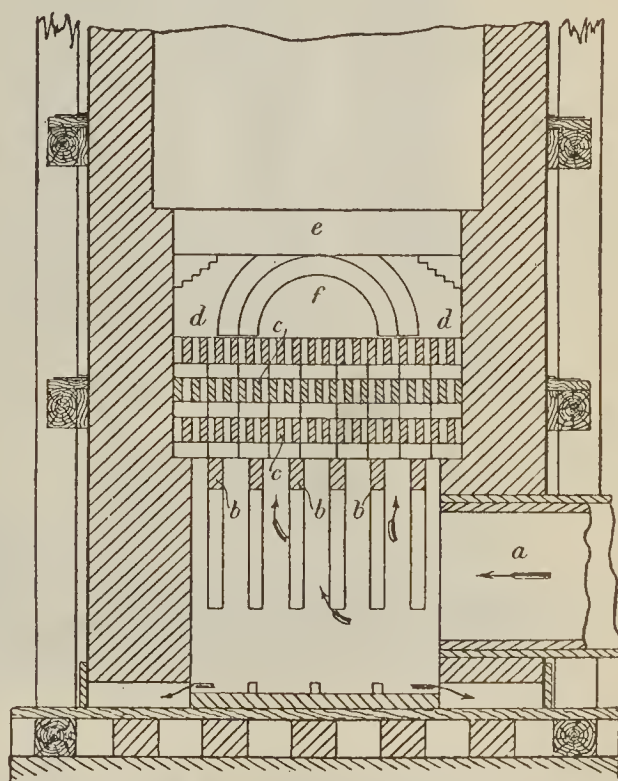


Fig. 355.



mit der Flüssigkeit in Berührung kommen, sich der grösste Theil des Flugstaubes niederschlägt. Die Aussetzung braucht keineswegs bedeutend zu sein, es genügen vielmehr dem angestrebten Zweck schon drei Steinschichten. Oberhalb dieser Aussetzung bleibt ein freier Raum *d*, über welchem auf einer weiteren Trägerconstruction eine weitere Thurmfüllung aufgebaut wird. In der den freien Raum *d* umgebenden Thurmwandung sind eine oder mehrere Einsteigeöffnungen *f* vorgesehen, durch welche während des Betriebes zugesetzt werden. Diese Einsteigeöffnungen in Verbin-

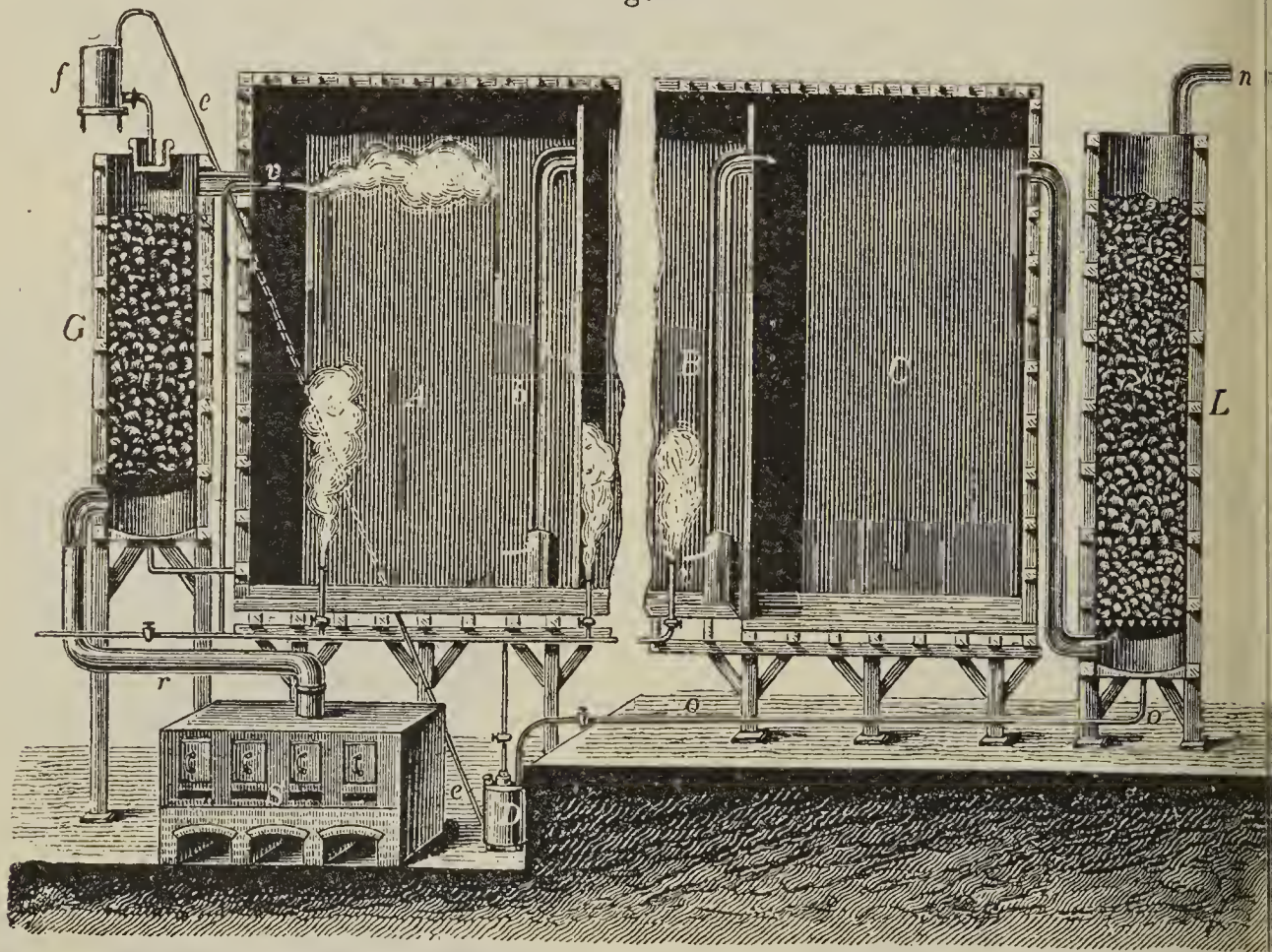
dung mit dem freien Raum *d* haben den Zweck, das Herausnehmen und Reinigen unteren Aussetzung *c* zu ermöglichen, ohne wie bisher das Herausnehmen der ganzen Füllung erforderlich zu machen. (Vgl. J. 1897, 438.)

Oben auf dem Thurme befinden sich zwei mit Blei ausgeschlagene Behälter, der eine enthält die Nitrose, der andere die zu concentrirende Kammersäure. Zur gleichmässigen Vertheilung der beiden Säuren (Kammersäure und Nitrose) ist für jede Säure ein aus Glas hergestelltes Segner'sches Rad angebracht, welches sich durch den Druck der Säure in drehende Bewegung setzt und die Säure ausgiesst oder die beschriebene Vorrichtung. Die Röstgase durchziehen den Thurm von unten nach oben und treten dann in die Bleikammer.

Der Gloverthurm ist der wohlfeilste Concentrations- und Denitrificirapparat, durch den man auf die einfachste Weise Schwefelsäure bis auf eine Concentration von 64° zu bringen im Stande ist.

Die Gesamtanordnung einer älteren Schwefelsäurefabrik zeigt die (schematische) Fig. 356. Die in den Oefen *S* aus Schwefel, Pyrit oder Blende (S. 388) gebildeten Schwefligsäure haltigen Gase lässt man durch einen Gang unten in den Gloverthurm *G* treten, über dessen Füllung in zweckentsprechender Weise

Fig. 356.



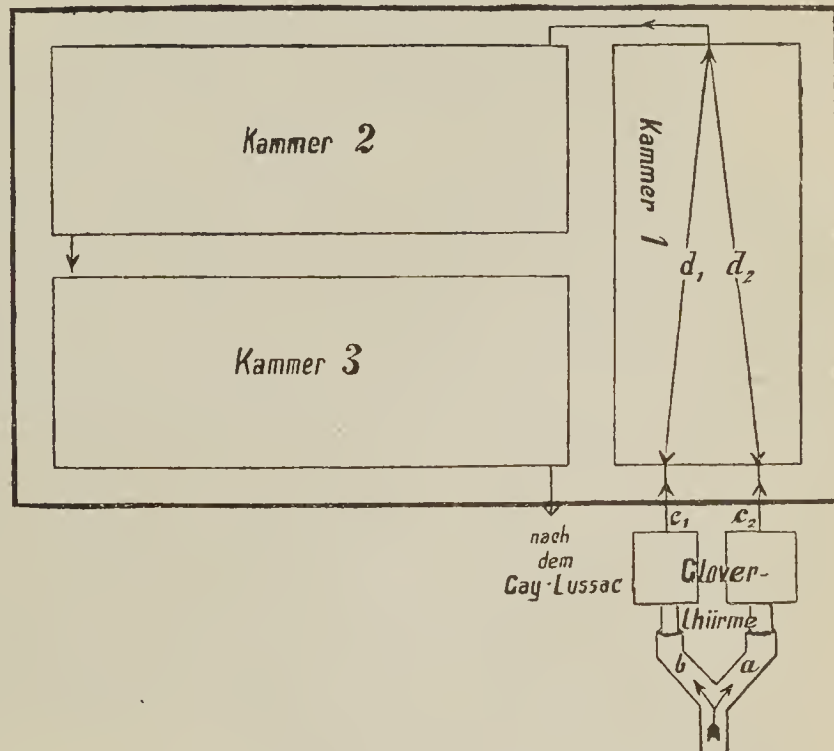
Weise die Nitrose und — falls nicht die Salpetersäure in den Oefen *S* aus Salpeter und Schwefelsäure entwickelt wird — auch die erforderliche Menge Salpetersäure erzeugt. Die concentrirte Säure fliesst unten ab und wird (soweit sie nicht durch die Luft auf den Gay-Lussac-Thurm *L* gehoben wird) abgeführt. Die Gase treten gleichzeitig mit dem durch Rohr *v* einströmenden Wasserdampf, in die erste Kammer *A*, die hier nicht verdichteten gehen vom Boden aus durch Rohr *b* oben in die zweite (hier stark verkürzt gezeichnete) grosse Bleikammer *B*, dann in gleicher Weise in die etwa vorhandene dritte Kammer *C*, um von hier (unten oder oben) zu dem Gay-Lussac-Thurm *L* und schliesslich bei *n* zu entweichen. Die Bleikammern sind

ehr selten zusammengebaut (wie die Figur zeigt). Die gebildete Schwefelsäure (s ä u r e) wird vom Boden der Kammern zur weiteren Verarbeitung abgeleitet. mit entsprechender Vertheilungsvorrichtung für die Schwefelsäure (S. 390) den Gay-Lussac-Thurm *L* gebildete Nitrose fliesst durch Rohr *o* in das Druck- am mittels Pressluft — weniger gut mittels Dampf — durch Rohr *e* in den gehoben zu werden, aus dem sie in die Vertheilungsvorrichtung des Glover- fliesst.

Die Zuführung der Nitrose vom Gay-Lussac-Thurm nach dem Gloverthurm : conc. Schwefelsäure von diesem nach ersterem zu erleichtern, werden diese ineinander gebaut und die letzten Bleikammer durch

Fig. 357.

Rohr dem Gay-Lussac- geführt. Besser noch ist nung (Fig. 357) eines uresystems von 3000 cbm, ch diese lange Gasleitung Die aus den Röstöfen kom- ase werden mittels zweier auptgaskanal ausgehenden egen *a* und *b* von gleicher gleichem Querschnitt den verthürmen *c*₁ und *c*₂ zu- ie eine Grundfläche von 75 m (von Blei zu Blei ge- aben. Zwei gleich weite Rohre verbinden die Thürme sten Kammer, deren Gas- so getroffen ist, dass gleich



ände zwischen den Eintrittstellen und dem Austritt des Gases *d*₁ und *d*₂ er- den. (J. 1897, 436.) — Für die Herstellung von Schwefelsäure in Blei- gilt heute eine Leistung von 3 k 60° Säure (2,34 k H₂SO₄) in 24 Stunden Kammerraum als eine gute Normalleistung¹⁾.

Nörrenberg (J. 1898) kann der gewünschte hohe Druck im Kammersystem nur en Auftrieb erreicht werden. Um grossen Auftrieb zu bekommen, nehme man die renz zwischen Oefen und Gloverdecke möglichst gross und lasse die Gase an den die bis zum Gloverintrittsrohre verfügbare Höhe, die man auch so gross wie möglich

ie Anlagekosten eines Systems für 110 hk Monohydrat, mit 2 Gay-Lussacs von em Glover, 3 Kammern, je 8,4 m breit und 7,25 m hoch, betragen nach Lüt y (J. 1897):

achm Mauerwerk zur unteren Etage des Kammergebäudes, Kammer- pfeilerfundamenten, Thurmfundamenten à 18 Mk.	17 500 Mk.
6 qm Grundfläche des Kammerhauses, sämtliche, Holzarbeiten, als Kammergerüste und Pfeiler, seitliche Verschalung und Bedachung à qm 55 Mk.	55 275 „
am Grundfläche der Gänge um die Thürme, Bedachung auf denselben a. s. w., Holzarbeiten à qm 15 Mk.	960 „
entheile des Gerüsts des Glovers und Gay-Lussacs und Rostträger für den Koks 20 000 k, für 100 k einschl. Arbeitslohn 25 Mk. . .	5 000 „
1000 k Blei, 3 mm stark, 100 k einschl. Löthung 30 Mk.	33 600 „
100 k stärkere Bleisorten und Rohre einschl. Löthung 29 Mk. für 100 k	8 265 „
refeste Steine und Arbeitslohn beim Aussetzen der Thürme . . .	9 500 „
100 k Koks einschl. Arbeitslohn für 100 k 20 Mk.	720 „
	<hr/>
	130 870 Mk.

wählt, mit einem Male ansteigen und leite sie mit der höchsten zulässigen oder der Temperatur in den Glover. Im Glover arbeite man so, dass die Temperatur der austretenden Gase nur wenig über der Temperatur der Hauptkammer liegt, dann kann man die Gase, ohne an Auftrieb zu verlieren, beliebig tief in die Hauptkammer eintreten lassen. Die kühleren Gase, die man abwärts zu führende Gase nach Möglichkeit vorher ab. — Aus der Hauptkammer kann man die Gase tief nach dem Gay-Lussac absteigen lassen. Ein hoher Ofenthurm mit langem, nicht zu engem Ausgangsrohr wirkt zugbefördernd. — Um den durch den Auftrieb entstehenden Druck nicht zu sehr abzuschwächen, müssen die Druckhöhenverluste in den Oefen bis zur letzten Kammer möglichst klein gemacht werden; dazu wähle man Querschnitte der Kanäle und Leitungen so gross, dass die Geschwindigkeit bei grösster zu erwartender Production und normaler Zusammensetzung der Röstgase unter Berücksichtigung der betreffenden Stelle erfahrungsgemäss zu erreichenden Temperatur und der ungleichen

in den reinen Ofenkanälen etwa 0,5 m/Sec.,

im Glovereintrittsrohr etwa 1,0 m/Sec.,

im Gloverrest etwa 0,8 bis 1 m/Sec.,

in der Gloverausfüllung 0,25 bez. 0,50 m/Sec. wenn möglich etwas kleiner,

in den Bleileitungen bis zur letzten Hinterkammer = 1,0 m/Sec. beträgt.

Die Geschwindigkeit in der Leitung von der Hinterkammer nach dem Gay-Lussac-Ausgangsrohre wähle man zuletzt und so, dass nach Abzug sämtlicher Höhenverluste bis zum Gay-Lussac-Ausgang von dem vorhandenen oder sicher zu erwartenden wirksamen Auftriebe noch etwa 2 mm Druck am Gay-Lussac-Ausgang, alles bei normaler Temperatur gerechnet, vorhanden sein wird. Dies empfiehlt sich behufs leichterer Regulirung der Gasmengen durch das Register mit Rücksicht auf normalen Kammerbetrieb. — Den Querschnitt kann man gleich dem Gloverquerschnitt oder etwas kleiner wählen. Proportional den Gasmengen bei den entsprechenden Temperaturen zu nehmen, wäre nicht bei der Auspackung mit Koks dann der freie Querschnitt zu klein, der Druckhöhenverlust zu gross würde. Ferner sind Geschwindigkeitsänderungen, Krümmungen, namentlich mit kleinem Radius oder gar Kniestücke möglichst zu vermeiden. Durch Abrunden des Austritts der Leitung aus einem Kammerraum kann der Druckhöhenverlust für die Gase in die Leitung annähernd gleich Null gemacht werden.

Die Leitung des Betriebes¹⁾ besteht wesentlich darin, die Kammer täglich einmal zu beobachten, namentlich den Stand der Thermometer, sowie die gebildete Säure ein- und austretenden Gase zu prüfen.

Gewöhnlich wird in den eintretenden Gasen nur der Gehalt an SO₂ mittels Jodlösung bestimmt. Verf. hat nun im Sommer 1876 wiederholt die beim Rösten von Plattenöfen (S. 388) entwickelten Gase untersucht. Um den Gehalt an Schwefelsäure und Schwefligsäure zu bestimmen, füllte er in seinen Apparat zur Untersuchung der Rauchsäuren als Sperrflüssigkeit Erdöl statt Wasser, trieb die durch ein Porzellanrohr angesaugte Luft nach dem Messen möglichst rasch in das Kalirohr und nach dem Lösen der Säuren in Wasser zur Bestimmung des Sauerstoffes. In einer gleichzeitig angesaugten Probe wurde in gleicher Weise SO₂ nach Reich bestimmt. Eine in der Schwefelsäurefabrik von Meyer in Hannover am 19. Juli 1876 so ausgeführte Versuchsreihe ergab z. B.:

Ort der Probenahme	SO ₂ durch J	Gesamt- säuren	Sauerstoff
Platte 2 von unten	0,96	1,4	
4	1,52	2,2	
6	3,81	4,6	
Sammelkanal	7,53	8,6	

Die Austrittsgase aus dem Gay-Lussac enthielten z. B. 0,4 Proc. Säuregase und Sauerstoff (J. 1885, 210). Dieses volumetrische Verfahren macht zwar keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit, vielmehr wird der wirkliche Gehalt an Schwefelsäure etwas grösser (vgl. S. 390), es hat aber den Vorzug, dass es innerhalb 4 bis 5 Minuten die Gesammtheit der Säuren annähernd, den Sauerstoff aber bis auf etwa 0,2 Proc. genau erkennen lässt.

1) Vgl. besonders G. Lunge: Handbuch der Sodaindustrie, 2. Aufl., Bd. 1. (Leipzig, Schönebeck, 1893.)

der grossen Kammer soll das Thermometer, ungefähr 1,5 m über dem Boden angebracht, Temperatur von 50 bis 70° zeigen. Werden die Kammern zu warm, so nimmt man weniger Salpetersäure), werden sie zu kalt, so setzt man mehr Salpeter zu. Der Salpeterverbrauch für je 100 k Schwefel beträgt meist 2 bis 3 k NaNO_3 . Ist überschüssiger Salpeter vorhanden, so entsteht zu verdünnte Säure, welche Salpetersäure und Salpetrigsäure aufnimmt und dadurch corrodierend auf das Blei wirkt und wohl auch Schwefligsäure aufnimmt. Gegen an Dampf, so bildet sich zu concentrirte Säure, welche Salpetrigsäure absorbiert zur Bildung der sogenannten Bleikammerkrystalle Veranlassung gibt. Die Stärke der Kammerensäure soll 50° B. (1,53) bis 52° B. betragen.

Von den Behörden gestattete zulässige höchste Schwefelgehalt in den Endgasen ist nach einer Verfügung vom 1. Juli 1898 für Kiesbetrieb auf 5 g SO_3 , für Blendebetrieb auf 8 g SO_3 pro cbm festgestellt. Zur analytischen Bestimmung sollen die sauren Gase in Natronlauge geleitet und durch Titration die Gesamtsäure (SO_2 , SO_3 und nitrose Säure) einen Gehalt an SO_3 umgerechnet angegeben werden (J. 1899).

Schwefelsäurebildung. Nach den Versuchen von Lunge und Naef nimmt bei Kammergängen der Gehalt an Schwefligsäure vom Eingange bis zur Mitte der 1. Kammer sehr ab, nämlich von etwa 7 auf 1,7 bis 1,9 Proc.; demnach ist hier schon etwa 70 Proc. Schwefligsäure in Schwefelsäure übergegangen, wie es auch die früheren Beobachter fanden mit der Theorie von Hurter (J. 1882, 240) stimmt. Von der Mitte bis zum Ende der 1. Kammer nimmt die SO_2 sehr wenig ab, entsprechend einer Verwandlung von etwa 4 Proc. Schwefligsäure in Schwefelsäure. Mit dem Eintritt in die 2. Kammer erfährt die Reaction eine solche Steigerung; in der Mitte derselben ist nur noch 0,2 bis 0,4 Proc. Schwefligsäure vorhanden, so dass auf diesem Wege 20 Proc. derselben in Schwefelsäure verwandelt sind. Von da an das Ende des Systems geht die Oxydation bei der grossen Verdünnung der Gase rasch vor sich und, damit sie die praktisch mögliche Grenze erreicht (absolut vollständig sein), muss man eben noch ziemlich bedeutenden Kammerraum aufwenden. Bei zu geringer Zufuhr an Salpetergasen nimmt die Schwefligsäure weniger schnell ab und der Process verläuft mehr in die 2. und 3. Kammer vor. Somit ergibt sich, dass die Schwefelsäurebildung in der 1. Kammer zunächst mit grosser Energie, im hinteren Theile der Kammer aber nur träge stattfindet und die Reaction beim Eintritte in die 2. Kammer wieder lebhafter, teilweise verstärkt wird. Es scheint, als ob das öftere Hindurchleiten durch Verbindungs- und die dadurch bewirkte Mischung vortheilhaft ist (vgl. J. 1885, 216). In der hinteren Kammer wurde bei normalem Betriebe stets nur N_2O_3 nachgewiesen¹⁾.

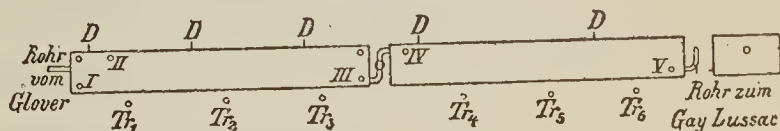
Auf die bez. Versuche von Sorel (J. 1889) und Schertel (J. 1889, 368; 1890, 452) sei hingewiesen. Retter (J. 1891) untersuchte z. B. ein Zweikammersystem mit grosser Vorkammer und einer Nachkammer. Fig. 358 zeigt Längsansicht und Vorderansicht. Die Grössenverhältnisse waren: Gesamttinhalt beider Kammern: 2004 cbm (jede Kammer hatte: 21,5 m Länge, 7,2 m Breite, 4,5 m Höhe), dazu ein Gay-Lussac-Thurm. — Die Kiesmenge für 24 Stunden betrug: 3000 k Kies.

Salpeter, d. h.: auf 1 cbm Kammerinhalt = 1,5 k Kies, für 100 Schwefel = 10 k Salpeter. An 10 Stellen (in der Figur bezeichnet) wurden gleichzeitig Gasproben entnommen:

1. im Gloverrohr; 2. an der Endwand der 1. Kammer, 1 m über dem Boden; 3. ebenso an der Decke; 4. 4,5 m von der Endwand an der Decke; 5. und 6. an der Endwand der 1. Kammer unten und oben; 7. im Verbindungsrohr; 8. an der Vorderwand der 2. Kammer oben; 9. an der Endwand der 2. Kammer unten; 10. im Austrittsrohr hinter dem Gay-Lussac (S. 398). Die Säuregehalte zeigten:

	Tr_1	Tr_2	Tr_3	Tr_4	Tr_5	Tr_6
Bé.	50°	50°	49°	48°	48°	48°

Fig. 358.



Lunge zeigte, dass im trockenen Zustande aus Stickoxyd und überschüssigem Sauerstoff vorwiegend oder ausschliesslich N_2O_4 gebildet wird. Bei überschüssigem Stickoxyde neben N_2O_4 auch viel N_2O_3 , beide im Gaszustande. Bei Gegenwart von Wasser geht Stickoxyd mit überschüssigem Sauerstoffe ganz in Salpetersäure über. Wenn Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen, so entsteht selbst ohne Sauerstoffüberschusse weder N_2O_4 noch HNO_3 , sondern die Reaction ist: $2\text{NO} + \text{O} = 2\text{SO}_2(\text{OH})(\text{ONO}) + \text{H}_2\text{O}$. Bleikammerkrystalle, $\text{SO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH}$, bilden sich in den Bleikammern bei mangelndem Wasser. Vgl. J. 1884, 286 u. 297; 1885, 213; 1889, 369; 1895, 393.

Gasanalyse	Glover	Erste Kammer					Verbin- dungsrohr	Zweite Kammer	
		I		II	III			IV	V
		unten	oben	oben	unten	oben		oben	unten
SO ₂	7,106	1,931	1,998	1,642	0,765	0,700	0,809	0,013	0,00
N ₂ O ₃	0,088	0,081	0,090	0,078	0,091	0,091	0,112	0,147	0,16
NO	0,050	0,040	0,039	0,039	0,020	0,020	0,038	0,045	0,04
O	9,520	8,000	7,832	7,531	7,200	7,200	6,801	6,800	6,65
N	83,236	89,948	90,011	90,710	91,924	91,989	92,240	92,995	93,12

Nitrose auf dem Glover: 100 Gew.-Th. = 1,0 Th. N₂O₃ = 2,3 Th. NaNO₃
 Nitrose vom Gay-Lussac: 100 " = 1,0 " " = 2,3 " "

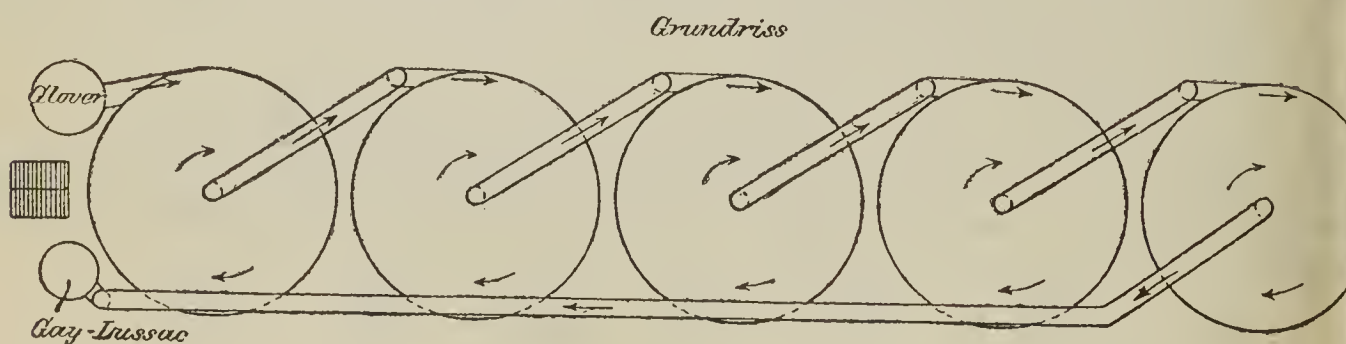
Temperaturen (3000 k Kies, 60 k Salpeter. Glover: Nitrose und Kammersäure)

	Glover	I		II	III		Verbin- dungs- rohr	IV	
		unten	oben	oben	unten	oben		oben	unten
Minimaltemperatur .	135	74	82	81	68	66	67	56	4
Maximaltemperatur .	142	82	89	88	76	77	74	53	4
Ueberschuss über Aussenluft	Minimum	115	54	62	48	46	47	36	2
	Maximum	122	62	69	56	57	54	33	2

Diese günstige Wirkung der fortwährenden Mischung der Gase hat neuer-
 zahlreichen Vorschlägen zur Verminderung des Kammerraumes, so
 Beseitigung der Bleikammer geführt.

Zur Beschleunigung der Schwefelsäurebildung empfiehlt
 (J. 1899) eine Anzahl runder Bleikammern, bei denen das Gaseinströmungsrohr
 Seitenwand in der Richtung der Tangente und das Gaseinströmungsrohr an der
 wand in deren Mitte angebracht ist (Fig. 359). Durch diese Anordnung wird
 dass die Gase eine lebhaftes Spiralbewegung annehmen. Die Einrichtung soll

Fig. 359.



währen. Walter und Böing (J. 1894) wollten Zwischenwände in die K
 einbauen, was sich nicht bewährt.

Burgemeister empfahl eine grössere Anzahl von 40 oder 50 cm weite
 röhren senkrecht in der ersten Kammer durch Boden und Decke zu führen, um
 kühlenden Luftstrom zu erzeugen und Anprall- und Condensationsfläche für die
 bieten. (J. 1897, 438.)

Pratt (J. 1897) empfiehlt besondere Durchmischungsrichtungen.

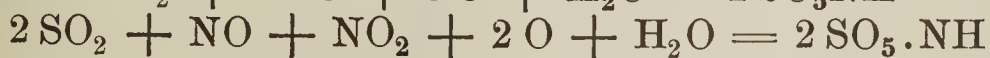
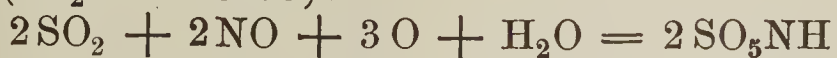
ss verwandte mit durchlochten Bleiplatten ausgesetzte Thürme; die Platten
er rasch zerstört.

thrt hat sich der Plattenthurm (S. 400), Lunge (J. 1893) empfiehlt den-
; ganz kleinen Bleikammern, ja vielleicht als alleinigen Fabrikationsapparat
er einzigen kleinen Bleikammer, in der man nur die erste, heftigste Reaction
ehen lässt. — Als Productionsthurm zwischen zwei Bleikammern oder
gesetzt soll der Querschnitt, welcher dem Thurm gegeben werden muss, ein
grosser sein, nie weniger als das 2- bis $2\frac{1}{2}$ fache des Querschnittes des Zu-
res betragen. Dann sind die Erfolge gut. (J. 1897, 428.)

ein Bleikammersystem mit Plattenthürmen am Ende (für 110 hk Monohydrat)
Bleikammer am Anfang des Systems 7,25 m hoch, 8,4 m breit und 25 m lang,
2,5 cbm Inhalt erforderlich (Fig. 360 u. 361 S. 410). In Britonferry ergab sich
Leistung der ersten Kammer des Systems zu 4,83 k H_2SO_4 in 24 Stunden für
Durchschnitt einer 30tägigen Messung. Nimmt man hier als mässige Leistung
 H_2SO_4 an, so erhält man 6470 k H_2SO_4 . Hierauf folgen die 2 Productions-
und 1 b mit je 12 Lagen zu 20 Platten gleich 480 Platten zu je 5 k H_2SO_4
00 k H_2SO_4 , ferner 2 Productionsthürme 2 a und 2 b mit je 12 Lagen zu
gleich 684 Platten zu je 3,5 k H_2SO_4 Production gleich 1344 k H_2SO_4 ;
n Productionsthurm 3 mit 12 Lagen zu 25 Platten gleich 300 Platten zu je
4 pro Platte gleich 600 k, zusammen 10 814 k H_2SO_4 . Man hat also eine
leistung von 10 814 k H_2SO_4 . Nimmt man nun die normale Leistung eines
nen Bleikammersystems zu 3 k 60° Säure gleich 2,34 k H_2SO_4 an, so würde
der Leistung des genannten Plattenthurmsystems entsprechend, einen Inhalt
bis 4700 cbm erhalten müssen.

Herstellung von Schwefelsäure wollte Barbier (J. 1893, 375) statt der
Bleikammern eine Anzahl von Thürmen verwenden, welche mit Steinen
gefüllt sind. Nach Staub (J. 1896) werden die vom Kiesofen kommenden
misch mit Luft unten in die mit den Contactkörpern vollständig gefüllten
geführt, während man von oben Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure,
ure und Wasser entgegenrieseln lässt. Diese Vorschläge haben sich nicht

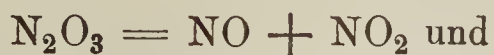
Bildung der Schwefelsäure in der Bleikammer beruht nach
e der Hauptsache nach auf der intermediären Bildung von Nitrosyl-
lsäure, ($\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{ONO}$):



ort mit Wasser wieder zerfällt:



ioxyd zerfällt sofort:

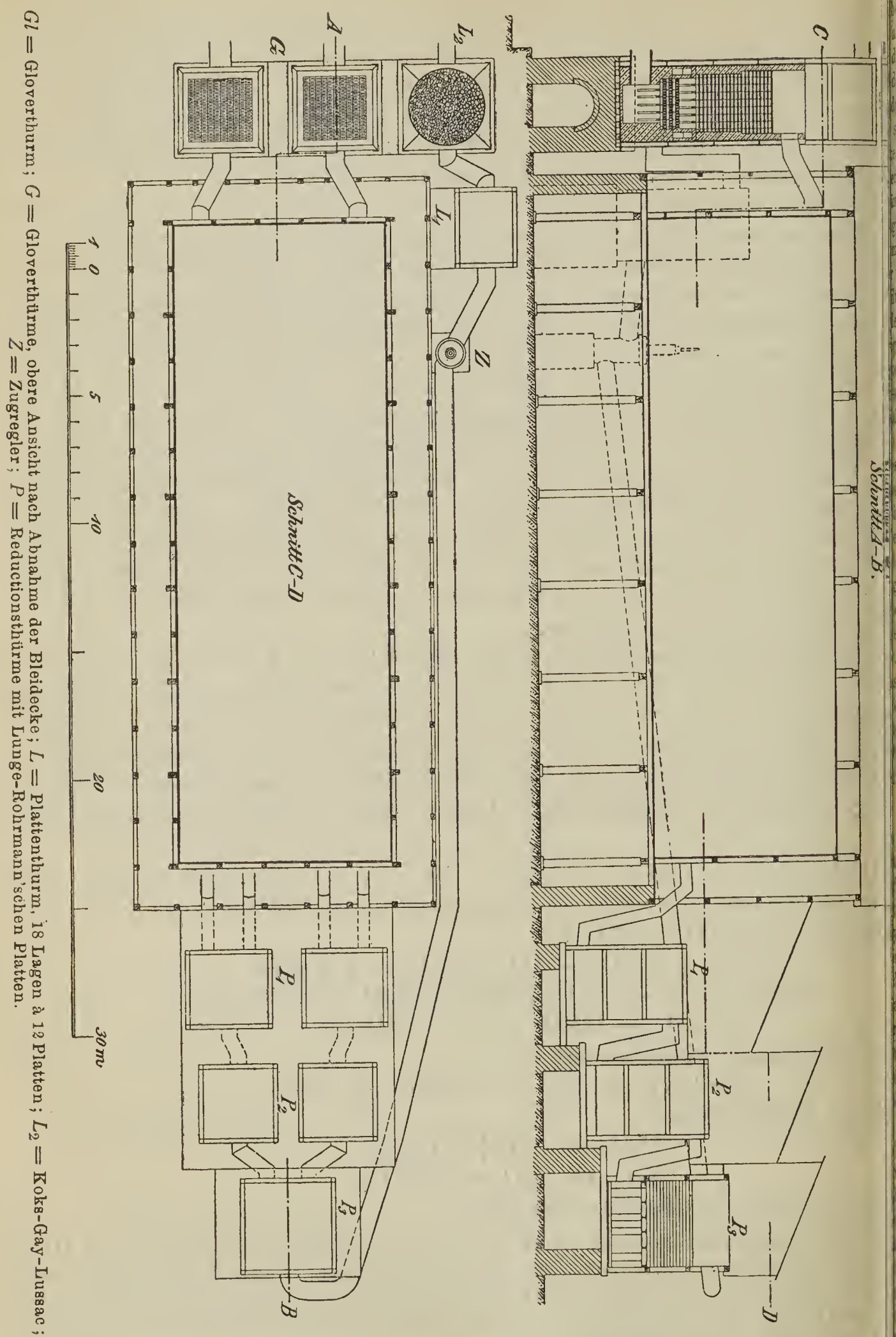


eder auf die Schwefligsäure einwirken.

ge fasst den Kammerprocess nicht als eine abwechselnde Reduction und Oxy-
n Stickstoffoxyden auf, sondern als eine Condensation der Salpetrigsäure, oder
Stickoxydes, mit Schwefligsäure und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure und
spaltung der Salpetrigsäure aus der letzteren durch Einwirkung von Wasser.
8, 400; 1889, 376; 1895, 393.)

ntlich entsteht unter gewissen Umständen Stickoxydul als Reactionsproduct von
ure auf Salpetrigsäure. Diesem Vorgange wird wohl allgemein der „chemische“ Ver-
peter bei der Schwefelsäurefabrikation zugeschrieben, gegenüber den „mechanischen“

Verlusten durch unvollständige Absorption im Gay-Lussac-Thurm, durch den Stickstoffkammersäure u. s. w. Dass die Reduction des Stickoxyds unter sehr ungünstigen



sogar bis zu Stickstoff gehen kann, ist theoretisch nicht zu leugnen, für die Praxis unerwiesen. Zuerst von R. Weber, dann von Lunge (J. 1881, 163) ist best. gewiesen worden, dass die Reduction von Stickoxyd durch Schwefligsäure zu N

von Wasser oder einer verdünnteren Schwefelsäure eintritt, als sie in der Bleikammer. Daher kann in dieser eine Bildung von N_2O nur an solchen Stellen geschehen, wo Ueberschuss von Wasser vorhanden ist; dies ist aber nur an wenigen Stellen der Fall, und bei Ueberschuss ist der „chemische“ Verlust an Salpeter sehr gering, wahrscheinlich unter 0,5 Th. auf 100 Schwefel.

In der Praxis führt eine andere abnorme Reaction häufig zu weit mehr Salpeterverlusten, nämlich die Bildung von Untersalpetersäure im letzten Theile des Kammersystems. Diese tritt beim Auftreten von Salpetersäure in der Bodensäure der letzten Kammer, aber nicht, oder wenigstens nicht, in der „Nitrose“ des Gay-Lussac-Thurms, weil sie hier durch den Koks, vielleicht in Mitwirkung der letzten Spuren von Schwefligsäure reducirt wird. In der Praxis will man unter solchen Umständen auch wahrnehmen, dass aus dem Gay-Lussac-Thurm unabsorbirte Salpetersäure entweichen. Lunge (J. 1884, 285) hat gezeigt, dass die Bildung von NO_2 ganz unabhängig von der Menge des anwesenden Sauerstoffs ist, und dass sie sowohl bei abnorm niedrigem wie bei normalem und bei abnorm hohem Sauerstoffgehalt auftritt. Ihr Auftreten wird verursacht durch eine abnorm grosse Zufuhr von Salpeter. Alsdann ist der Schwefelungsprocess beendigt, noch ehe die Gase die Kammern verlassen haben; im letzten Theile des Systems ist kein Nebel von Schwefelsäure, noch auch eine merkliche Menge von Salpetersäure mehr vorhanden. Jetzt fehlen also die Bedingungen für den normalen Process. Salpetersäure, welche jetzt keine Stoffe mehr antrifft, mit denen sie beständige Verbindungen eingehen kann, dissociirt sich nun allmählich in dem grossen Luftüberschusse und zerfällt in demselben theilweise zu NO_2 . Das NO_2 tritt in Reaction mit der Bodensäure und bildet mit dieser gleiche Molecüle Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure. Ein anderer Theil des NO_2 geht natürlich mit den Austrittsgasen in den Gay-Lussac-Thurm, und man hat gemeint, dass sie hier von der Schwefelsäure nicht absorbirt werde. Dies ist zwar nicht irrig erwiesen worden; aber es ist leicht zu verstehen, dass der Ueberschuss an Salpetersäure für gewöhnlich in der Koksthurm gerade unter solchen Umständen nicht genügend wirkt, weil ja jetzt ein Ueberschuss von Salpetergasen da ist, auf den er nicht berechnet ist, weshalb etwas davon in die Luft gehen wird. Das wäre also der abnorme Kammergang bei Ueberschuss an Salpetergasen.

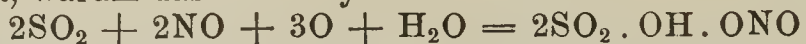
Ungünstiger ist der Verlauf des Kammerprocesses bei ungenügender Zufuhr von Salpeter, sei es, dass man von vorn herein zu wenig davon angewendet, oder dass in Folge von Ueberschuss der Grösse des Gay-Lussac-Thurms die Wiedergewinnung der Salpetersäure zu gering von statten geht. Alsdann wird die Bildung von Schwefelsäure im hinteren Theile des Systems ebenfalls stocken, aber nicht, wie im vorigen Falle, weil die Schwefligsäure schon vorhanden wäre, sondern weil noch zu viel davon vorhanden ist. Jetzt muss also an dieser Stelle eine Denitrirung der Nitrosylschwefelsäure nach



geschiehen, und es wird viel Stickoxyd gebildet, wodurch die Kammeratmosphäre ihre gelbe Farbe theilweise, in ganz schlimmen Fällen vollständig, einbüsst. In allen Fällen sinkt die Temperatur weit unter die für ein Kammersystem normale, d. h. für den Schwefelungsprocess günstige; daher wird trotz der Anwesenheit von viel Sauerstoff die Verbindung von Sauerstoff und Schwefligsäure nur träge stattfinden. Oft wird daher auch noch Wasser im Ueberschuss in der Kammerluft sein, und es ist dann gar kein Grund mehr vorhanden, warum nicht Stickoxyd mit Sauerstoff und dem Wasser Salpetersäure bilden sollte, welche, da hier die Temperatur viel niedriger und denn doch viel weniger Schwefligsäure als im vorderen Theile des Systems vorhanden ist, theilweise unreducirt in die Bodensäure gelangt und damit die Atmosphäre noch ärmer macht. Trotzdem ist die Bodensäure nicht „salpetrig“ im Sinne von Lunge, d. h. sie entwickelt mit warmem Wasser keine rothen Dämpfe, weil es an Nitrosylschwefelsäure fehlt. Ebenso wird, da jetzt Schwefligsäure vorherrscht und in der Kammerluft keine Schwefelsäure, sondern nur noch Wasser vorhanden ist, die Bildung von Stickoxyd in hohem Grade eintreten müssen. Dies bedeutet natürlich einen völligen Verlust von Salpeter, der aber ebenso verloren ist die in der Bodensäure enthaltene Salpetersäure, wenn man die Bodensäure verbraucht, und das noch unverändert in den Gay-Lussac-Thurm gelangende Stickoxyd. Dieses hier noch immer mit Sauerstoff zusammen; aber nicht allein ist dessen Menge sehr mässig geringer als sonst, sondern die ja noch überschüssige Schwefligsäure wirkt hier an den Orten denitrirend und kann selbst schon vorhandene Nitrosylschwefelsäure noch zerstören. Das aus dem Thurm entweichende Stickoxyd bildet beim Austritt an die Luft rothe Dämpfe, während die „Laterne“ des Thurmes weiss ist, wie man oft beobachten kann. Alles dies führt nicht nur zu grossem Verlust an Schwefligsäure, also schlechtem Ausbringen an Salpetersäure, sondern auch zu grossem Verlust an Salpeter und potenzirt fortschreitende Verarmung der Kammern an ihrem Kapital von Sauerstoffüberträgern. Daher die bekannte, neuerdings von Eschellmann (J. 1884, 297) wieder festgestellte Erscheinung, dass, wenn man zu

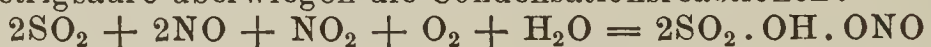
sehr am Salpeter gespart hat und obige „Krankheit“ der Bleikammern eingetreten ist. Mehrfaches des „ersparten“ Salpeters zugeben muss, um auf einen normalen Zustand zu kommen.

Wesentlich ist es bei diesen Vorgängen, dass sie sich am Ende des Kammer abspielen. Dies erklärt, warum das Stickoxyd nicht die Reaction



eingeht, obwohl selbst bei schlechtem Kammergange wohl fast immer noch genügend vorhanden ist, um die Schwefligsäure in H_2SO_4 überzuführen. Aber erstens ist hier die Temperatur schon zu niedrig, vermuthlich weit unter dem Optimum, da ja die Hauptreaction an der heissesten Stelle des Systems vollzieht; zweitens ist jetzt nicht mehr Zeit gegeben, dass die nun in einer grossen Menge von Stickstoff vertheilten Molecüle von in genügender Menge mit den übrigen Stoffen zusammentreffen können; lange ehe der ganz erschöpft ist, kommt das Gasgemenge am Ende des Systemes an, und es entweichen Stickoxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff, alle vertheilt in einem grossen Ueberschuss an Stickstoff, und daher unverbunden, in die äussere Luft.

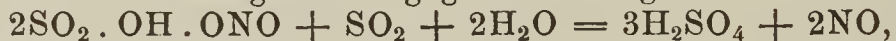
Nichts ist in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation bestimmter erwiesen, als dass der Process nur bei grossem Ueberschuss von Sauerstoff und von Salpetrigsäure (welcher im Gay-Lussac-Thurm grösstentheils wiedergewonnen wird) regelrecht von statten geht; bei gerem Ueberschuss geht stets Schwefligsäure in die Luft. Selbst bei grösstem Ueberschuss an Sauerstoff ist eine absolut vollständige Oxydation der Schwefligsäure nicht möglich, und man an der praktisch besten Grenze angelangt, wenn die Austrittsgase etwa noch 0,5 Procent sprüchlich vorhandenen Schwefligsäure enthalten (vgl. J. 1882, 240). Wir haben es hier mit jener umkehrbaren Reactionen zu thun, deren Gang nur durch bestimmte äussere Bedingungen, namentlich durch Massenwirkung einer der Bestandtheile, nach einer bestimmten Richtung gelenkt, aber selten auch dann absolut vollständig gemacht werden kann. Bei Ueberschuss an Sauerstoff und Salpetrigsäure überwiegen die Condensationsreactionen:



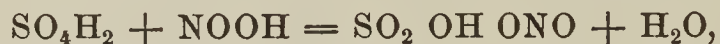
und



bei einem Ueberschuss von Schwefligsäure dagegen überwiegt die Denitrirungsreaction



durch welche die Kammerkrystalle von Schwefligsäure wieder in H_2SO_4 und NO zerfallen werden. Das Stickoxyd kann am Ende des Systems nicht weiter in Reaction treten, weil es weicht somit unbenutzt nach aussen, da der Gay-Lussac-Thurm es nicht zurückhalten kann. Diese umkehrbare Reaction entspricht ja der, dass bei Ueberschuss von Schwefligsäure die Reaction:

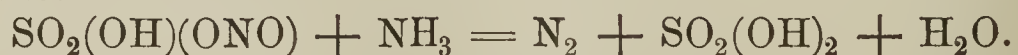


bei Ueberschuss des Wassers dagegen die Reaction:



zu Stande kommt. Im Bleikammerprocess ist mithin ein verhältnissmässig grosser Ueberschuss von Sauerstoff und Salpetrigsäure nothwendig. (J. 1889, 385.)

Reinigung der Kammerensäure. Die aus der grossen Kammer abdestillirte Schwefelsäure hat ein spec. Gewicht von etwa 1,53 (= 50° B. oder 104° Tw.). Diese Säure wird entweder, wie z. B. zum Aufschliessen der Phosphate in den Düngern oder in der Sulfatfabrikation, zur Darstellung von Eisenvitriol u. dgl., sofort verwendet, wenn sie verwandt werden soll, durch Abdampfen zur höchsten Concentration (= spec. Gewicht = 66° B. = 168° Tw.) gebracht. Bevor dieses geschieht, muss sie gereinigt werden. Zufällige Verunreinigungen der Schwefelsäure sind ausser kleinen Mengen von Blei, Kupfer, Eisen, Kalk, Thonerde, nach Umständen auch Silber, Thallium, hauptsächlich auch Oxydationsstufen des Stickstoffs und Arsen. G. Lunge ist die gewöhnliche Verunreinigung der rohen Schwefelsäure. Die Schwefelsäure, Ammoniumsulfat kommt nur dadurch hinein, dass man beim Einleiten zur Schonung der Platinpfannen jene Verbindung durch Zusatz von Ammoniak nach der Reaction:



Der Arsengehalt der aus Rohschwefel dargestellten Schwefelsäure ist gering, desto grösser ist er dagegen in der aus Pyrit und Blende gewonnenen Schwefelsäure. Arsen schlägt sich meistens in der Thurmsäure und ersten Kammer nieder.

von spanischen Kiesen vertheilt sich das Arsen z. B. in den Kammern folgender-
nach Stahl (J. 1893):

I. Kammer	0,16 Proc. Arsenigsäure,
II. "	0,01 " "
III. "	0,007 " "
Letzte "	Spur.

Verarbeitung von New-England- oder Virginia-Kiesen lässt sich das Arsen, die erste Kammer klein ist, in der zweiten nicht mehr nachweisen. Die ersten Kammer enthält 0,005 Proc. Arsen, die Durchschnittssäure aller 0,002 Proc. Arsen, bezogen auf 66grädige Säure. — Für die meisten Ver- der Schwefelsäure (besonders die Phosphat- und Erdöl-Industrie, welche etwa $\frac{4}{5}$ aller producirten Säure verbrauchen) schadet das Arsen, selbst in so ungen, wie es sich in der Thurmsäure bei Verarbeitung von spanischen Kiesen nichts. Zur Entfernung des Arsens aus der Schwefelsäure benutzt man das Wasserstoffgas. In den Schwefelsäurefabriken zu Chessy bei Lyon auch anderwärts bedient man sich zur Entfernung des Arsens des Schwefel-, welches man in der Menge von 0,2 bis 0,3 Proc. der zu reinigenden Säure zusetzt. Auch Natrium- und Baryumthiosulfat hat man zur der Arsenigsäure aus der Schwefelsäure in Vorschlag gebracht. Das aus- schwefelarsen wird auf gelbes Arsenglas verarbeitet.

Concentration der Schwefelsäure. Wenn man Kammersäure erhitzt, sie bei 130 bis 135° zu sieden, der Siedepunkt steigt aber fortwährend, bis 338° ein fester Siedepunkt erreicht ist. Diese letztere Säure nun ist es, beim Einkochen von Kammersäure stets erhält. Sie ist eine Säure von H_2SO_4 , welche beim Eindampfen bei gewöhnlichem Luftdruck kein Wasser t.

Concentrirt die Kammersäure meist durch Erhitzen in offenen Bleipfannen bis 62° B. (= 140 bis 146° Tw. = 1,70 spec. Gew.), dann in Gefäßen aus Glas o. dgl. bis zu 66° B. (= 168° Tw. = 1,84 spec. Gew.).

Concentration der Kammersäure in Bleipfannen. Schwefelsäure (Säure) greift beim Erhitzen in Bleigefäßen das Blei erst dann nennenswerth an, concentration eine Grädigkeit von 63° B. überschritten hat, so dass die Ver- der Kammersäure in Bleigefäßen nur bis auf 60 bis 62° B. getrieben werden sind mehrere Pfannen staffelförmig angeordnet, so dass jede folgende Pfanne 50 cm Tiefe 3 bis 7 cm tiefer steht als die vorhergehende. Ueber der je zwei Pfannen trennt, hängt man kleine Heber auf, deren Schenkel in stigsten kleinen cylindrischen Gefäßen stehen. Senkt man sie über die und in die Flüssigkeit, so läuft die Schwefelsäure aus der einen Pfanne in die ferstehende. Die Grädigkeit nimmt in den einzelnen Pfannen allmählich zu. Pfannen vorhanden, so wird z. B.

Der obersten	Pfanne eine Grädigkeit erreicht von etwa 53 bis 54° B.
" darauf folgenden	" " " " " 55 bis 56° B.
" dritten	" " " " " 57 bis 58° B.
" vierten	" " " " " 58 bis 60° B.

Der letzten Bleipfanne geht die Schwefelsäure in die Concentrationsgefäße aus Glas, um dort auf 66° B. gebracht zu werden. Damit die Bleiplatten nicht ruhen die Pfannen auf Eisenplatten.

Pfannen der zweiten Art streichen die Feuergase über die Säure hin, die sich in einer in der Sohle des Herdes eines Flammofens befindet. Die hierbei eintretende der Säure ist nicht nachtheilig, wenn z. B. die Schwefelsäure zur Sodafabrikation

Um Schwefelsäure mit Wasserdampfheizung zu concentriren, wird zum Eindampfen in mit Blei ausgekleideten Holzkästen vorgenommen, welche eine Länge von 4 m haben. Auf dem Boden jedes Kastens liegen zwei Bleischlangen von je 4 0,03 m lichter Weite und 0,007 m Wandstärke, durch welche der Dampf strömt, während der Kasten mit Säure gefüllt ist. Damit das Dampfwasser aus den Röhren gut abläuft, ist der Boden die Form einer abgestumpften Pyramide und ist der Behälter in der Mitte 0,6 m, an den Seiten 0,3 m hoch. Die beiden Enden jener Rohrleitung stehen mit dem Dampf in Verbindung und können durch Hähne abgesperrt werden. Der Dampfkessel liegt ebenfalls als die Concentrationskästen, welche ihren Dampf aus einer von dem Dome des Kessels kommenden Leitung erhalten. Die Röhren, welche den Dampf aus den Concentrationskästen ablassen, neigen sich nach dem Dampftraume des Kessels hin, so dass sie ein Zurückfließen des Dampfwassers in den Kessel gestatten. Der Concentrationskasten wird mit Kammer 1,5 spec. Gew. gefüllt und so lange mit Dampf erwärmt, bis das spec. Gew. auf 1,7 gesunken ist. Alsdann wird der ganze Inhalt des Kastens in einen mit Blei ausgekleideten Holzbehälter geleert. In diesem Säurebehälter befindet sich ein Schlangenrohr, welches die Kammer mit ihrem Wege nach den Concentrationskästen durchfliessen muss, diese letzteren werden mit einer durch die heisse concentrirte Flüssigkeit bereits vorgewärmten Säure gesperrt. Die Dampfspannung im Kessel beträgt 3 Atm. Ueberdruck und werden in einem Apparate angegebenen Grösse in 24 Stunden 5000 k Säure von 1,7 spec. Gew. erhalten. Der Dampfverbrauch stellt sich auf 9 k Steinkohle für je 100 k concentrirte Schwefelsäure. Der Bleiverbrauch beträgt für 1 t Schwefelsäure 0,2 k Blei. Dem Kessel braucht nur in dem Wasser zugepumpt zu werden, als durch undichte Flantschen Dampf verloren geht. Um rathsam, über dem Concentrationskasten einen Bretterschlag anzubringen, um etwaigen Platzen der Dampfrohre eine Verletzung der Arbeiter durch die umhergeschleuderte heisse Schwefelsäure zu verhüten. — Delplace machte in der Fabrik zu Stolberg die Erfahrung, dass die bleiernen Dampfrohre besonders an derjenigen Stelle angegriffen werden, an welcher sie in die Schwefelsäure eintauchen. Der Staub, welcher sich, wenn auch in geringer Maasse, im Laufe der Zeit auf den Röhren ansetzt, saugt durch Capillaranziehung die Schwefelsäure einige Centimeter über dem Stand der Flüssigkeit in der Pfanne; diese Säure wird durch den Dampf sehr bald concentrirt und gibt auf diese Weise zu einer starken Corrosion Veranlassung. Seitdem man an der Stelle, wo das Dampfrohr in die Säure taucht, oben sich öffnende Bleiglocke von etwas grösserem Durchmesser als der des Dampfrohres letzteres angelöthet hat, ist dem erwähnten Uebelstande vollkommen abgeholfen. Die Bleiwand der Glocke ist auch jetzt noch mit einer dünnen feuchten Staubschicht bedeckt, aber nicht mehr durch Dampf erwärmt wird. Bei der Dampfconcentration verflüchtigt sich wegen der niedrigen Temperatur keine Schwefelsäure; auch hat das Verfahren noch Vortheil theil der Reinlichkeit, des geringen Kohlenverbrauchs und einer Verminderung des Arbeitsaufwandes (Vgl. Z. angew. 1893, 51.)

Nach Wolters (J. 1894) wird beim Erhitzen und Concentriren der Schwefelsäure in bleiernen Gefässen schwefelsaures Blei zugesetzt und durch geeignete Rührvorrichtung in der Flüssigkeit schwebend erhalten. Der dadurch erzeugte Zustand der immerwährenden Suspension der Säure mit dem Bleisulfat schützt das Blei der Gefässe gegen den Angriff der Schwefelsäure. Der entstehende Abdampf wird in bleierne Condensationsräume gesaugt und dort durch Wasser abgekühlt. Das von der Säure in der Hitze gelöste schwefelsaure Blei scheidet sich beim Erkalten als einen unbedeutenden Rest wieder aus und wird aufs Neue den Concentrationspfannen zugeführt.

Auch die heissen Gase der Kiesöfen werden vielfach zum Eindampfen der Schwefelsäure benutzt. Man stellt Bleipfannen auf oder hinter die Kiesbrenner. Die Anlage vor dem Ofen hat den Uebelstand, dass, wenn die Pfannen undicht werden, die an der Pfanne verflüchtigte Säure den Ofen ruinirt. Vortheilhaft ist es, die Pfannen hinter dem Ofen aufzustellen, gleich einen zweiten Kanal zu bauen, welcher den Ofen mit der Kammer in Verbindung setzt, so dass auch für den Fall, dass Ausbesserungen an den Pfannen nothwendig werden, die Schwefelsäurefabrikation unbehindert fortbetrieben werden kann.

Die Concentration der Kammersäure durch die heisse Schwefelsäure im Glover'schen Apparat ist Seite 401 besprochen.

Die in den Bleipfannen erhaltene Säure von 60° B. (Pfannensäure) ist für die meisten Anwendungen concentrirt genug. Bedarf man einer concentrirteren Säure, so muss Säure auf eine Stärke von 66° B. (= 1,847 spec. Gewicht) gebracht werden.

1) Es sei hierbei bemerkt, dass die in vielen Schwefelsäurefabriken üblichen Baumaterialien für die Aräometer empirisch construirt sind und mit dem rationell construirten Instrumente nicht übereinstimmen. Die Scala wird nämlich hergestellt, indem man den Punkt, bis zu welchem die Säure in der Pfanne steht, als 60° B. ansetzt.

Concentration in Glasgefäßen. In England wird viel Schwefelsäure in concentrirt, dessen Ankauf und Unterhaltung weniger beträgt als die jährlichen Kosten, welche ein Platinapparat erfordert. Man wendet hierzu Glasretorten von der Form an, welche in einem Galeerenofen liegen. Die Concentration aus Wasser, wie sie in Mühlheim eingerichtet war (J. 1886, 263), stellte sich theuer. Günstiger ist das Verfahren, wenn die Säure mehrere mit einander verbundene Gefäße durchläuft, so dass die Concentration ununterbrochen stattfindet. (Vgl. angew. Chemie 1892, 385.)

Stein (J. 1894) empfiehlt flachgedrückte Glasgefäße. Der Ausschnitt in der Einbauchung A (Fig. 362) am oberen Ende F^1 der kegelförmig geformten Rohre F verhindert die Lagenänderungen der Rohre, indem er sich dem nächsthöheren Concentrationsgefäße V anschmiegt. Die Rohre F werden durch die Abführung von Verstopfungen durch Niederschläge zweckmässig am Boden mit Abfluss versehen.

hier (J. 1892) concentrirt in Porzellanschalen. Die Säure läuft durch die Gefäße (Fig. 363 und 364) aus dem Behälter a auf die Platte b und von dort durch die Platten c in die Concentrationsschalen C . Die Schalen sind paarweise so angeordnet,

Fig. 362.

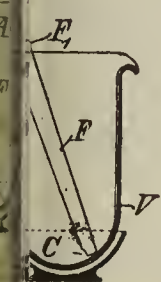


Fig. 363.

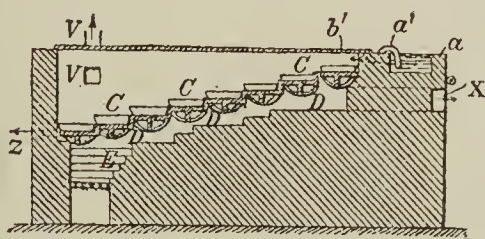
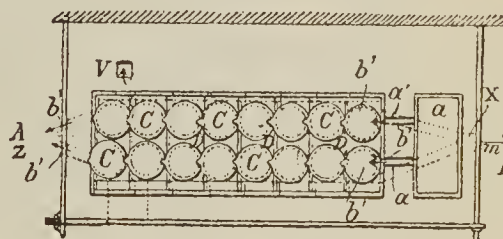


Fig. 364.



folgende Paar tiefer als das vorhergehende liegt. Die Schalen sind aus Glas und ruhen auf Asbestpappe, umgeben von Sand in durchbrochenen Eisenblechen. Die Feuerung ist bei E angebracht, so dass die stärkste concentrirte Säure bei der grössten Hitze in Berührung kommt. Die Säure verlässt bei Z , die Verflüchtigung bei H den Ofen. Die Dämpfe des Ofens werden bei V abgezogen. Das Ganze soll sich bewähren. (Vgl. J. 1898, 329.)

Apparat zur Concentration von Schwefelsäure von O. Guttentag (1899) besteht aus drei oder mehr Säulen, im vorliegenden Falle aus zwei gusseisernen Säulen a_1 und a_2 (Fig. 365 bis 369 S. 416) und zwei gusseisernen Schlussäulen b und c von geeignetem Querschnitt, welche unten an einem gusseisernen Ring b und oben an einem Ring c befestigt sind. Das Ganze ruht auf einem Ziegelfundament d . Die Säulen haben Angeln e , um welche gusseiserne Thüren f_1 mit angegossenen Platten g schwingen. Jede Platte hat einen angegossenen Rand h und die Platte ist schwach kegelförmig oder schräg ausgebildet, um etwaige Condensate über das unterhalb stehende Gefäß hinaus abzuführen. Auf den Platten ruhen die Gefäße k aus Glas oder Porzellan, und die eisernen Töpfe i haben unten ein

gewöhnlicher Schwefelsäure einsinkt, mit 66° bezeichnet und den Abstand zwischen dem Wasserstand und dem Wasserpunkt in 66 Theile theilt und die Theilung über 66° hinaus fortsetzt. Mehrere Schwefelsäuren, die an dem empirischen Instrumente 66° B. zeigten, hatten ein specifisches Gewicht von 1,80 und 1,81, mithin hatten diese Säuren nur eine Stärke von 64 bis 65° B. Die meisten Fabriken als Säure von 67° B. verschickte Schwefelsäure hat eine Dichte von 1,82, entspricht somit nur einer Säure von $65,7^\circ$ B. (J. 1880, 259; 1882, 263).

kleines Loch l , durch welches im Fall eines Bruches die Flüssigkeit nur allmählich die Platte laufen kann, während der Topf gross genug ist, um den ganzen Abdampfgefässes aufzunehmen. Die Thüren f_1 mit ihren Platten g sind so

Fig. 365.

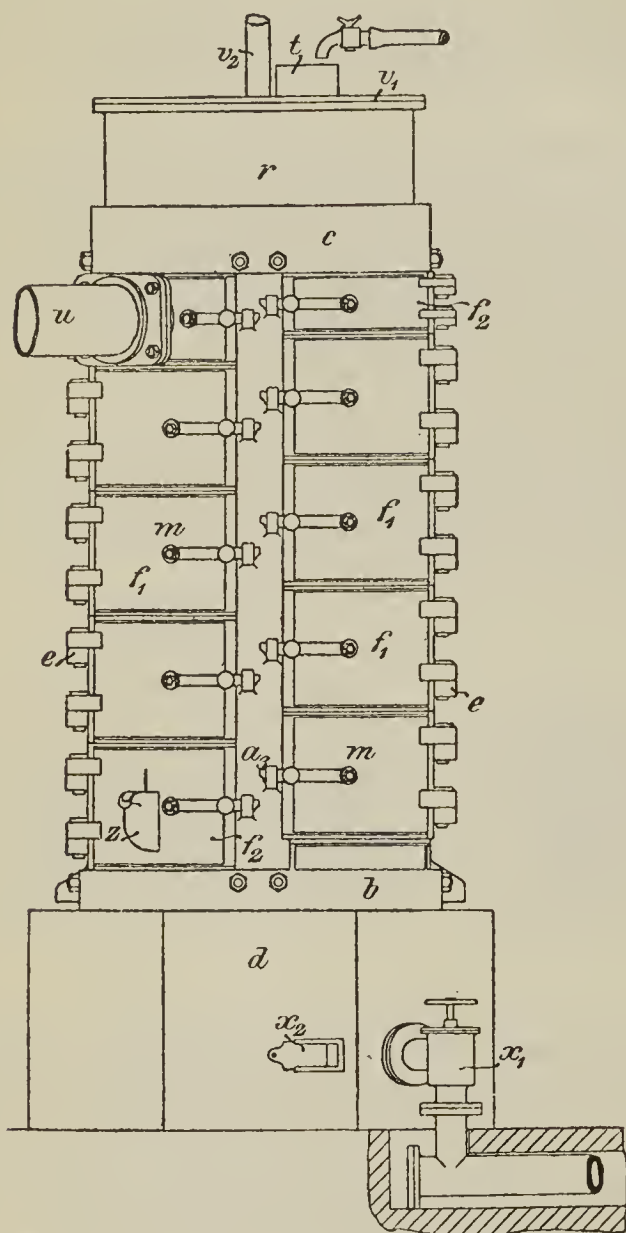


Fig. 366.

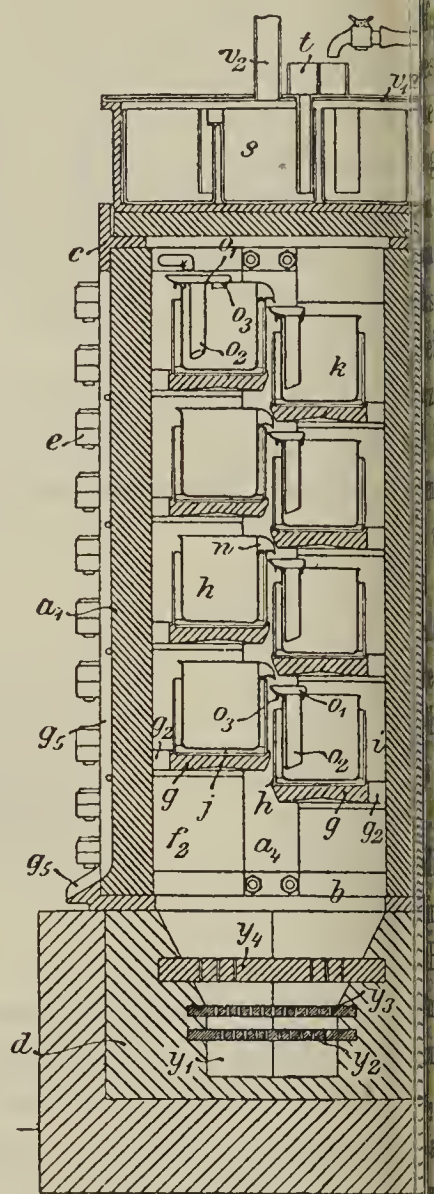


Fig. 368.

Fig. 367.

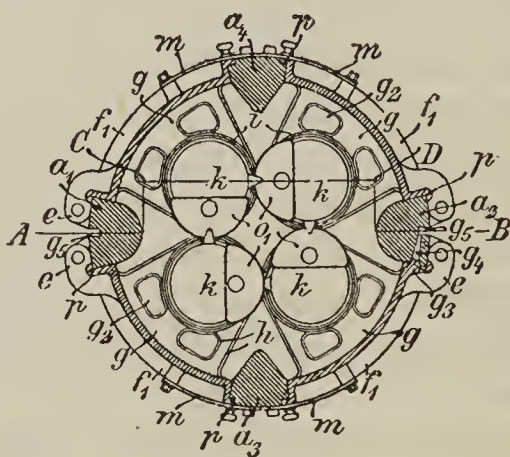
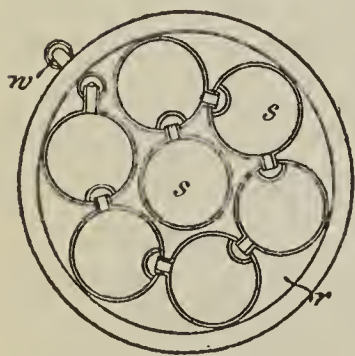
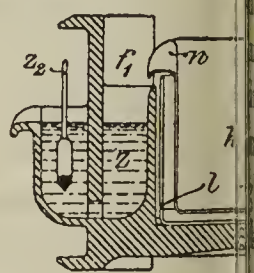


Fig. 369.



dass, wenn sie durch die Riegel m geschlossen sind, das Ganze einen Thurm bildet, welchem die Abdampfgefässe über einander in einer Spirale stehen und die Flüssigkeit von einem in das andere laufen kann. Hierbei sind sowohl oben wie unten Platten vorgesehen, um die leeren Räume auszufüllen. Jedes Abdampfgefäss hat eine Schnauze n , von welcher die Flüssigkeit in eine auf dem Gefäss ruhende

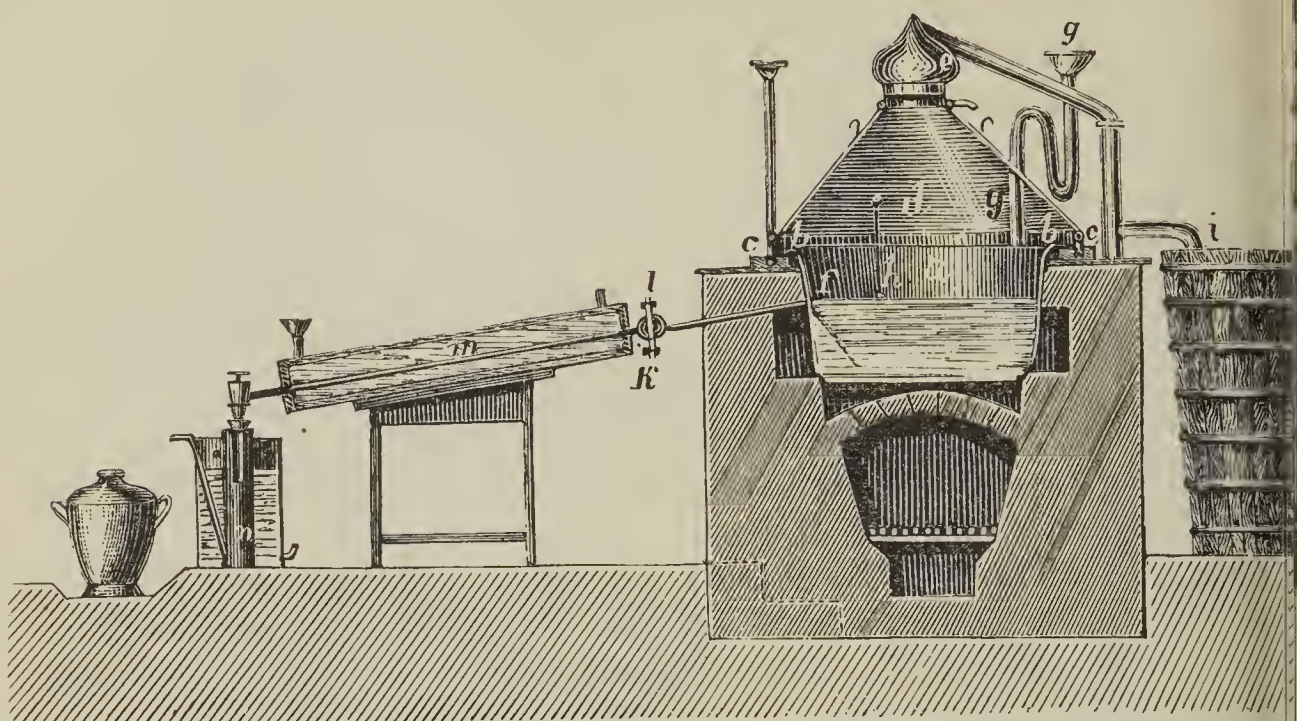
aus Glas, Porzellan u. dgl. mit nahe an den Boden des Gefässes reichendem o_2 einfließt. Die Tasse kann kleine Ränder o_3 haben, um sie am Ver-
 zu verhindern. Die Platten g haben Aussparungen g_2 , um die Wärme besser
 zu lenken, und einen durchbohrten kegelförmigen Fortsatz g_3 , welcher in eine ent-
 Vertiefung g_4 in den Tragsäulen a_1 und a_2 eingreift, von wo eine Bohrung
 threcht ausgesparten Kanal g_5 in diesen Säulen mündet, so dass etwa aus dem
 Gefäss entweichende Flüssigkeit sofort nach aussen abgeführt und das Gefäss
 umt werden kann. Jede Thür stösst an die andere und an die Säulen in
 Richtung mit Winkelflächen p , und in wagrechter Richtung werden die
 eschrägten Stossflächen mit Kitt o. dgl. verschmiert, um ein Entweichen von
 zu verhindern. Dies wird auch in der üblichen Weise dadurch befördert, dass
 apparat oder Schornstein am Ende des ganzen Systems die Gase absaugt. —
 e Ring ist durch eine Steinplatte q gedeckt und darauf ruht eine Wanne r , in
 e Anzahl von mit einander in bekannter Weise verbundenen Bleigefässen s
 allangefässen wie im Innern des Thurmes, jedoch treppenförmig, stehen, so
 die Bleigefässe durch den Einlauftrichter t gelangende und der Reihe nach
 die Flüssigkeit durch die Heizgase vorgewärmt wird, ehe sie durch das Ab-
 abgeführt werden. Die Wanne hat einen Deckel v_1 und ein Gasabzugs-
 Die Flüssigkeit gelangt von dem letzten Bleigefäss entweder durch ein in den
 essenes Rohr oder durch eine geeignete Rohr- und Trichter Verbindung w in
 Abdampfgefäss im Thurm. — Bei Verwendung von Verbrennungsproducten
 en- oder Koksofens werden dieselben unmittelbar in den unteren Ring des
 eingeführt; wenn jedoch Wassergas angewendet wird, so lässt man es durch
 x_1 und gleichzeitig durch einen Schieber x_2 geregelte Luft und beide sodann
 chkammer y_1 eintreten. Von da wird die Mischung durch mit ihren Löchern
 ander versetzte, durchlöchernte feuerfeste Platten y_2 und y_3 in eine fein ge-
 ennerplatte y_4 geleitet, wo sie angezündet wird. — Die concentrirte Flüssigkeit
 letzten Abdampfgefäss durch eine Wasserschlussöffnung z in der dasselbe
 letzten Thür, welche zugleich zur Aufnahme eines Thermometers und Hydro-
 zient, in einen geeigneten Kühler und Vorrathsgefäss.

in apparatus. Die bei der Verstärkung überdestillirte Säure von 15 bis
 ld entweder in die Bleipfanne zurückgegeben oder für sich zur Herstellung
 en Säure concentrirt oder auch direct verwendet.

Apparat von Johnson, Matthey & Comp. (Fig. 370 S. 418) besteht aus
 n weiten und 0,50 m hohen Platinblase a , deren oberer etwas erweiterter Rand
 cm langen Umbiegung b versehen ist. Dieser nach aussen gebogene Rand
 einer um die eingemauerte Platinblase liegenden und auf der Ofenmauer
 Rinne c von Platin einen hydraulischen Verschluss, welcher zum Schutze des
 einer Rinne von Eisen oder Blei eingepasst ist; in dieser etwa 15 cm breiten
 zugleich der kegelförmige Hut von starkem Blei d , welcher die Platinschale
 ch einem Deckel verschliesst und auf dessen oberem Theil ein niederer Helm e
 bgeneigtem Rohre, beide ebenfalls von Blei, dicht verbunden oder verlöthet
 Heber zum Abfliessen der concentrirten Säule ist an der Seite der Schale in
 des bestimmten Säurestandes bei f angebracht, so dass, wenn die Säure in der
 en Stand übersteigt, sie von selbst abläuft, ohne dass man den bis zum Boden
 reichenden Heber anziehen oder füllen müsste. Auf dem bleiernen Hut ist
 gewöhnliche Zuflussrohr g für die zu concentrirende 60grädige Säure, als
 orrichtung h zur Beobachtung des Säurestandes eingelöthet; das vom Helme
 Rohr ist auf geeignete Weise mit der neben dem Ofen befindlichen Kühl-
 in Verbindung gesetzt, um die oben entweichenden Dämpfe dem Kühler zu-

zuführen. Der Heber zum Abfliessen der fertigen Säure ragt an der Seite des Ofens bei *k* hervor und steht mittels Kugelgelenk *l* mit dem 1,5 m langen Röhren in Verbindung, aus welchem schliesslich die Säure noch durch einen sehr

Fig. 370.



Topfkühler *n* geht, der es möglich macht, die fast völlig abgekühlte Säure in die Ballons laufen zu lassen. Um den bleiernen Hut kühl zu erhalten und dem Einsenken in Folge der grossen Hitze der kochenden Schwefelsäure zu widerstehen ist er mit einer cylindrischen Wandung umgeben, wodurch der Hut selbst eine dampfpfanne bildet, die, stets mit Kammersäure gefüllt, den doppelten Zweck der Kühlung und der Abdampfung erzielen soll.

Zur Concentration von Schwefelsäure empfiehlt Siebert treppenförmige Apparate. Nach dem letzten Vorschlage erhält der terrassirte Kessel (Fig. 371 bis 373) auf jeder Terrassen-Vorder- bez. Oberkante einen Blechstreifen, welcher dieselbe fast in der ganzen Terrassenbreite bedeckt und rechts und

Fig. 371.

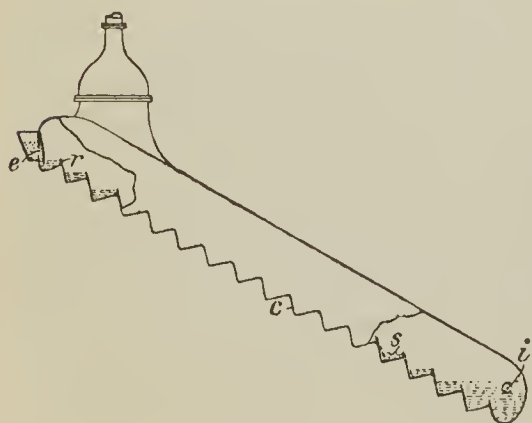


Fig. 372.



wechselnd nur auf der einen Endseite des Streifens mit der lothrechten Kessels verbunden ist, so dass von den Terrassen nur rechts oder links ein Abfluss bleibt und der Weg für die von oben eintretende Flüssigkeit verlängert ist. Die Flüssigkeit fliesst somit nicht mehr in der ganzen Breite der Terrasse nach unten, sondern ist gezwungen, jede einzelne Terrasse von rechts nach links bez. umgekehrt in der Länge bis zum Ausgang *i* zu durchfliessen.

Platin-Blei-Concentrator von Faure und Kessler besteht in einer, aber wenig tiefen Platinpfanne, oder in einigen mit einander in Verbindung stehenden flachen Pfannen, welche von unten durch directe Feuerung geheizt werden. Die Schwefelsäureschicht ist nur gering. Ueber der Platinpfanne befindet sich ein Häuschen aus Blei, dessen Aussenseiten durch einen Wasserstrom abgekühlt werden. In der inneren Fläche verflüssigen sich die von der Schwefelsäure von den Pfannen aufsteigenden sauren Dämpfe, welche durch eine Rinne nach aussen abfließen. Die Schwefelsäure fliesst in einem ununterbrochenen Strom von hinten ein und wird hier auf die gewöhnliche Art durch einen Platinheber als 66grädige Schwefelsäure ebenfalls ununterbrochen abgezogen ¹⁾.

Heräus hat reines, nur 0,01 Proc. Iridium enthaltendes Platin für sich und und sodann Legirungen mit 5 und mit 10 Proc. Iridium legirt, in Blechabschnitten in einen Schwefelsäureconcentrationskessel gelegt, in welchem 98er Säure fabricirt wurde. Nach 40tägiger Einwirkung in siedender Säure hatte, die Gewichtsabnahme des reinen Platins = 100 gesetzt, die mit 5 Proc. Iridium 73 und die mit 10 Proc. Iridium bloss 58, also nur um wenig mehr als die Hälfte des Verlustes des reinen Platins am Gewicht verloren. Darnach bietet die Verwendung einer 10proc. Platin-Iridiumlegirung bei Herstellung von Schwefelsäureconcentrationskesseln gegenüber dem reinen Platin erhebliche Vortheile. Ausserdem ist nach Heräus die Wirkung der mechanischen Behandlung der Bleche von erheblichem Einfluss auf deren Widerstandsfähigkeit gegen die Säurewirkung. — Da es wahrscheinlich ist, dass nicht allein der Concentrationsgrad, sondern auch die Art der in verschiedenen Fabriken hergestellten Säure (wegen Verunreinigungen) von wesentlichem Einfluss auf die Widerstandsfähigkeit der Legirung ist, so empfiehlt Heräus die für die herzustellende Säure geeignete Legirung durch Versuche zu ermitteln. — Derselbe hat auch die Beobachtung gemacht, dass reines Platin gegenüber concentrirter Säure widerstandsfähiger als Platin ist. Setzt man den Verlust des reinen Platins = 100, so beträgt derselbe für technisch reines Platin 90 und für Platin bloss 13; Heräus vergoldet daher die Platinkessel (J. 1893). Diese Verdampfungen vertragen sich (J. 1892, 293).

Eiserne Gefässe werden vielfach in Nordamerika zur ununterbrochenen Concentration von Schwefelsäure angewendet (vgl. J. 1892, 295; 1894, 447); auch in deutschen Fabriken vortheilhaft (J. 1899, 381).

Kuhlmann hat schon im J. 1844 die Anwendung des luftverdünnten Wassers empfohlen. Neuerdings ist dieses Verfahren wiederholt angewendet worden (J. 1876, 319; 1880, 234 u. 259; 1883, 266; 1884, 299; 1886, 263; 1892, 295).

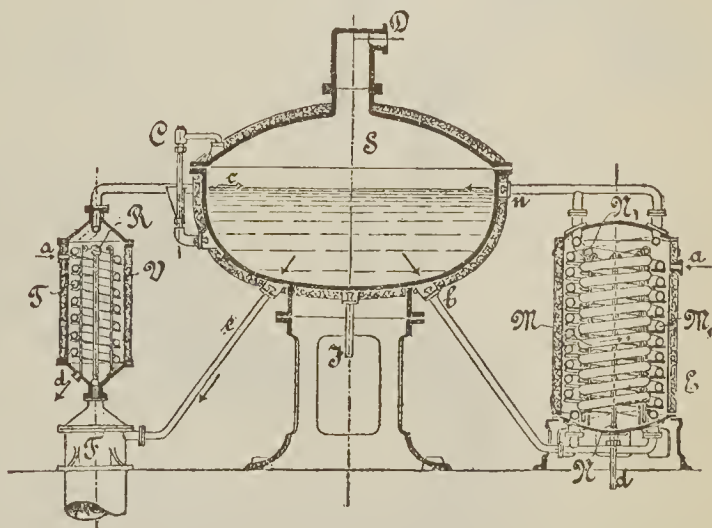
Bei der von dem Internationalen Vacuum-

maschinenverein in Berlin angegebenen Vorrichtung ist die aus Hartblei hergestellte Abdampfschale *S* (Fig. 374) mit einer Schutzmasse umgeben und mit einem Heizmantel *C* versehen. In das aus Eisenblech hergestellte Dampfgefäss *E* durchflossenen Bleirohr *MM*₁ auf eisernen Gestellen *NN*₁.

Der Heizdampf tritt bei *a* ein, das Dampfwasser bei *d* abfliesst. Die concentrirte Säure geht durch den Vorwärmapparat *F*, durch die von Dampf umgebene Schlangenschlange *T* des Vorwärmers *V* und tritt in die Pfanne. Die durch Entweichen von Wasserdämpfen kältere und somit weniger saure Säure tritt in der Pfeilrichtung *b* aus der Pfanne aus.

Die tiefer als die Abdampfschale stehenden Erhitzer *E*, wird da von Neuem erhitzt und macht hiernach, ähnlich wie bei einer gewöhnlichen Wasserheizung, einen

Fig. 374.

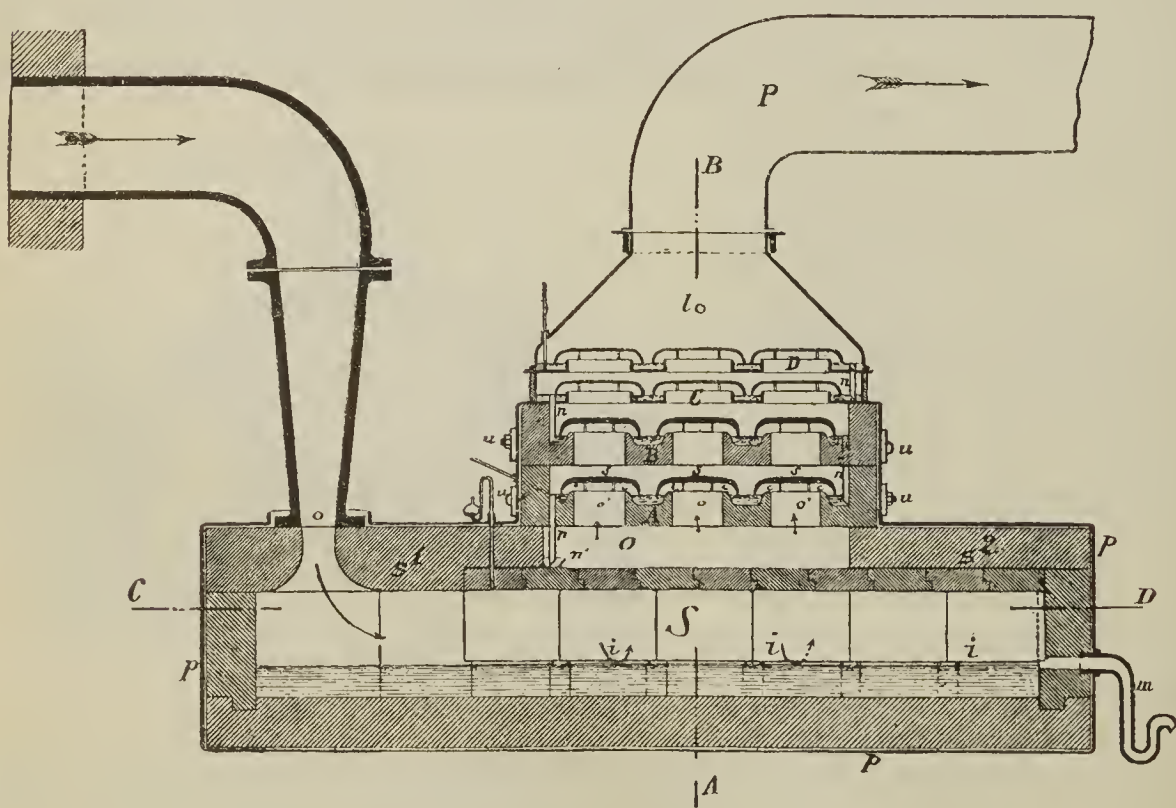


¹⁾ J. 1876, 319; 1880, 234 u. 259; 1883, 266; 1884, 299; 1886, 263; 1892, 295.

beständigen Kreislauf. Der Wasserdampf wird durch Stutzen *D* abgesaugt, die verdünnte Säure durch Rohr *J* abgelassen. — Für die Concentration der aus Eis erhaltenen verdünnten Säure wird diese ununterbrochen durch die Wärmeausrichtung *F* und dann durch den Vorwärmer *V* in der Pfeilrichtung *e* in den Apparat gepumpt, während die entsprechende Menge concentrirter Säure in der Pfeilrichtung *e* abfließt.

Concentration von Schwefelsäure mit heisser Luft. Verfahren von L. Kessler (J. 1893) beruht auf der Beobachtung, dass man die Säure auf den höchsten, durch Abdampfung erreichbaren Dichtigkeitsgrad durch Gase, deren Temperatur die Dunkelrothglut nicht übersteigt, bei Temperatur bis herab zu 175° bringen kann, dadurch, dass man die Gase sofort als dünne Schicht Säure auf einer weit ausgedehnten Oberfläche in möglichst enge Linien bringt, z. B. indem man die Gase zwingt, sich durch lang ausgedehnte, niedrige Röhrenartige Räume über die Fläche der Säure wegzuwälzen, und indem man zugleich die Vorsicht übt, die Anordnung so zu treffen, dass die Gase, so lange sie noch trocken sind, auf keine von Säure benetzten Wände treffen, um nicht durch Absätze der Säure die Abdampfung zur Trockene der Gaswege zu beeinträchtigen. Bei dieser Arbeit verlieren die Gase augenblicklich einen grossen Theil ihrer Hitze durch Abkühlung unterhalb von 260° ; sie „löschen“ sich sozusagen, indem sie sich zugleich mit Wasserdämpfen und Säuredämpfen sättigen. In Folge hiervon sind die Gase nur ausser Stand gesetzt, Säure zur Trockene einzudampfen, sondern sie können überhaupt auch Wasser nur noch dadurch verdampfen bez. Wasserdämpfe aufnehmen, dass sich ein Theil der in ihnen enthaltenen Säuredämpfe durch Verdichtung ausscheidet und in die flüssige Säure zurückkehrt. — Der hierauf gegründete Apparat ist in der Draufsicht in Fig. 375 im senkrechten Schnitt nach *E-F* (Fig. 376), im Längsschnitt nach *C-D* (Fig. 375) und in Fig. 377 im Querschnitt nach *A-B* (Fig. 376) dargestellt.

Fig. 375.



eine Anzahl vorn offener, oben abgedeckter, am zweckmässigsten unter sich gerichtet verlaufender Kanäle *q* unter Belassung von Zwischenräumen *q*1

... dass ihre senkrechten Seitenwände den Boden der Kammer nicht erreichen, so dass der ganzen Länge der Kanäle Zwischenräume i bestehen bleiben, und die Kanäle unten offen sind. Dieselben können parallel zu den Lang- oder zu den Schmalseiten der Kammer angeordnet sein. Die Räume q^1 sind vorn geschlossen und stehen durch die Oberseite in freier Verbindung mit dem Raum S . Der Kammer S wird zweckmässig am vorderen Ende Schwefelsäure zugeführt; dieselbe erfüllt

Fig. 376.

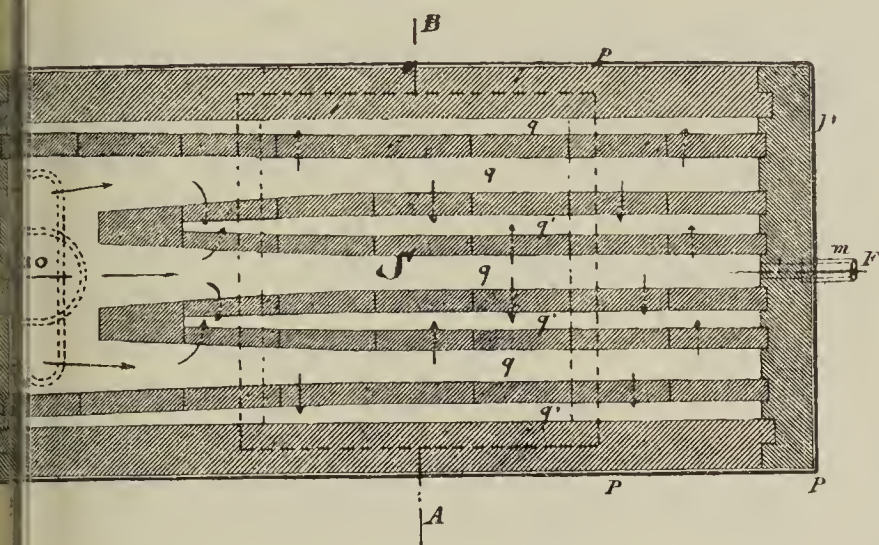
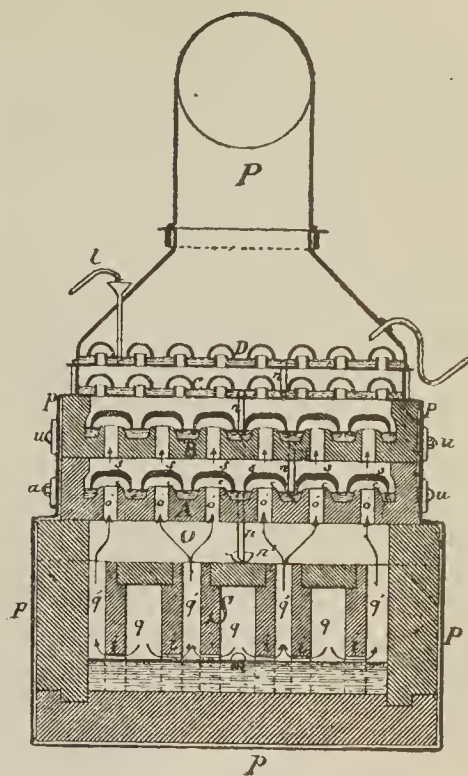


Fig. 377.



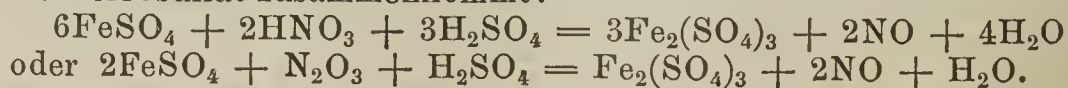
den unteren Theil der Kammer und fliesst einem mit Säuresack versehenen Rohre zu, der in der hinteren Schmalseite der Kammer in solcher Höhe angeschlossen ist, dass zwischen der Oberfläche der die Kammer erfüllenden Säure und der Fläche der Kanalseitenwände ein enger Zwischenraum bestehen bleibt. In den Kanälen ist in der Abdeckungsplatte s^1 eine Oeffnung o angeordnet, durch die mittels eisernen Rohres zugeleiteten heissen Gase in die mit Säure bereits gefüllte Kammer eintreten, unter Zuhilfenahme von Pressung oder Saugung mit einer mehreren Centimetern Wassersäule entsprechenden Kraft. Die eintretenden Gase theilen sich in die Kanäle q und drängen sich aus diesen unter den Kanalseitenwänden hindurch über die Säure weg bez. bis zu einer geringen Tiefe durch die Kanäle hindurch in die Zwischenräume q^1 , aus denen sie unter wiederholter Berührung mit der Säure nach dem Raum O abziehen. Die Gase werden durch die Berührung mit der Kanalwände gezwungen, auf einer grossen Ausdehnung in Berührung mit der Säureoberfläche zu treten, indem sie von oben herab gegen diese drücken und dann durch die Enge der Durchgangsspalten zu einer dünnen Schicht auf der Säureoberfläche gleichsam ausgewalzt werden, sich bez. dabei auch in geringer Tiefe mit der Säure wälzen. Die Wirkung dieser Art, die heissen Gase und die Säure zusammenzubringen, ist, dass erstere sich unter vollständiger Sättigung mit Wasserdampf und Säuredämpfen „löschen“, dass ihre Temperatur beim Austritt aus dem Raum S bis unter 260^0 gesunken ist. — Die abziehenden Gase werden vortheilhaft zur Vorconcentration der im beschriebenen Apparat dann auf die Enddichte zu concentrirten Säure, indem dabei die mitgeführten Säuredämpfe zum grössten Theil mit der Säure wiedergewonnen werden und die Constructionstheile des bezüglichen Apparates gegen Zerstörung durch Hitze gesichert sind. Dieser letztere Umstand erleichtert die Benutzung von Vorconcentratoren, welche nach Art der Verstärkungssäulen aufgebaut sind. Der zur Vorconcentration dienende Apparat wird dann in dem Raum O aufgebaut. — Der Vorconcentrator ist aus Platten $A B C D$ zu-

sammengesetzt, welche mit Gasdurchlässen o^1 , um diese mit einem aufgeworfenen und mit haubenartigen Säurenverschlüssen s versehen sind, sowie unter einander wechselnd entgegengesetzten Seiten der Säule durch Ueberlaufrohre n in Verbindung stehen. Die Platten sind mit einem Bleimantel p überzogen, der mit dem Boden des Hauptconcentrators verlöthet ist und in einen Raum mit Abzugsrohr P führt. Die schwache Säure (z. B. Kammersäure) wird durch ein Rohr l der obersten Platte zugeführt. Von der untersten Platte führt ein Ueberlaufrohr n in ein auf der Rückseite Kanäle q an der Vorderseite des Raumes O gestelltes Gefäss n^1 , aus welchem die Säure in die Kammer S überfließt. Aus dem Raum O strömen nun die gesättigte Säure durch die Durchlässe o^1 der untersten Platte A unter deren Hauben s , aus denen zunächst die Säure verdrängen, um dann schliesslich, ähnlich wie im Hauptconcentrator, als dünne Schicht um den Rand der Haube herumzugleiten und sich, zu Boden zu theilen, durch die äussere Säure nach oben zu drängen. Dieselben Vorgänge wiederholen sich für jede Platte, bis die Gase schliesslich sehr stark abgekühlt und arm an Säuredämpfen durch P abziehen. Da die Gase feucht sind, können sie zunächst auf den mit Säure benetzten Theilen, welche sie berühren, Verdampfung zur Trockene wirken, so dass Sulfate nicht abgesetzt werden und die Gaswege vollkommen erhalten bleiben. Auf dem Wege durch die Platten reichern nun die Gase durch Abgabe von Wärme die Säure dadurch an, dass ein Theil der mitgebrachten Säure verdichtet und an die flüssige Säure abgegeben, und dafür eine entsprechende Menge Wasser aus der flüssigen Säure abgedampft und von den Gasen aufgenommen wird. Die Gase werden also nach oben hin, von Platte zu Platte fortschreitend, immer ärmer an Säuredämpfen, dagegen reicher an Wasserdämpfen und zugleich kälter, während umgekehrt die flüssige Säure nach unten hin von Platte zu Platte säurereicher wird. — Um den Widerstand zu vermindern, welche die Säure aus den Hauben s zu verdrängenden Flüssigkeitssäulchen den Gasen entgegenzusetzen muss, werden letztere künstlich durch die Vorrichtung hindurchgepresst oder gesaugt.

Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels enthält 93 bis 96 Proc. sog. Monohydrat H_2SO_4 . Ausnahmsweise wird durch weitere Verdampfung in Glas- oder Platingefässen stärkere Säure von 97 oder höchstens 98 Proc. dargestellt; noch stärkere Säure lässt sich diesem Wege nicht gewinnen, da das Monohydrat selbst schon bei mässiger Erwärmung theilweise dissociirt und Säure von 98 bis 98,5 Proc. zurücklässt. G. Lunge hat nachgewiesen, dass man durch Abkühlung von 98proc. Säure leicht auf fabrikmässigem Wege bei 0° Monohydrat auskrystallisiren lassen kann, dass man dieses aber auch aus Säure von 96 oder sogar 96 Proc. ebenfalls noch durch mässige Abkühlung (etwa auf -10° erhalten kann, wenn man die Erscheinung der Ueberschmelzung durch einige eingeworfene Krystalle von Monohydrates mit oder ohne Umrühren aufhebt. Man stellt zunächst durch Gefrierenlassen einer 98proc. Säure, welche durch Mischen von gewöhnlicher mit rauchender Schwefelsäure gewonnen wurde, eine kleine Menge von Monohydratkrystallen her. Die 96-bis 98proc. Schwefelsäure wird nun auf mindestens 0° abgekühlt; dann wirft man einige Krystalle hinein und kühlt unter Umrühren weiter, bis die Krystallbildung beendet ist. Hierauf trennt man die Mutterlauge von den Krystallen durch Abtropfen, Absaugen, Pressen, Ausschleudern, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen soll. Das Verfahren bewährt sich (J. 1890).

Eigenschaften der Schwefelsäure. Die concentrirte Schwefelsäure hat die Formel H_2SO_4 hat ein spec. Gewicht von 1,8384 und ist eine im reinen Zustand farblose Flüssigkeit, welche aber gewöhnlich durch hineingerathene Staubtheilchen gelblich oder braunlich gefärbt ist¹⁾. Sie ist dickflüssig und ölartig, zerstört organische Stoffe unter Ab-

1) Rothfärbung der Schwefelsäure tritt ein, wenn Nitrose haltige Schwefelsäure mit Eisenoxydul bez. Ferrosulfat zusammenkommt:



Auf dieselbe Weise wird auch schwach nitrose Schwefelsäure beim Stehen in eisernen Behältern geröthet. Die Rothfärbung entsteht nur wenn die Schwefelsäure z. B. von schwach nitros ist und der eiserne Behälter eisenoxydulhaltigen Schlamm enthält, o

und ist in so hohem Grade hygroskopisch, so dass sie nach und nach das Fünfzehnfache Volumens Wasser anzuziehen vermag. Mit Wasser gemischt entwickelt sie grosse Wärme. Der Siedepunkt der höchst concentrirten Säure liegt bei 338°. Trausch hat gezeigt, dass die Schwefelsäure unterhalb ihrer vollständigen Concentration ein Maximum der Dichte besitzt. G. Lunge (J. 1883, 271; 1890, 446) gab Tabellen der Dichtengewichte der Schwefelsäuren für die Temperatur von 15°, reducirt auf Wasser von 1000 g im leeren Raum (S. 424 gekürzt).

Verwendung. Die Schwefelsäure findet eine ausserordentlich ausgedehnte und mannigfaltige Anwendung, z. B. zur Darstellung vieler Säuren (Salpetersäure, Salzsäure, Schweflige Säure, Weinsäure, Citronensäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure), zur Darstellung von Superphosphat, zur Bereitung des Chlors, des Glaubersalzes, behufs der Sodafabrikation und der Fabrikation von Kaliumsulfat (aus dem Chlorkalium des Carnallits), aus Ammoniak, Alaun und Vitriol (Eisen- und Kupfervitriol), Barytweiss, zur Darstellung von Wasserstoffgas, des Nitroglycerins, der Schiessbaumwolle, der Pikrinsäure, zur Trennung des Goldes vom Silber, zur Entsilberung des Kupfersteins und des Schwarzkupfers, zur sogenannten Schwefelsäurelaugerei, zum Raffiniren des Rüböls, Erdöls und Paraffins, zur Darstellung vieler Theerfarbstoffe, zur Fabrikation des Stärkezuckers, des Pergamentpapiers, zum Trocknen des durch den Deaconprocess erhaltenen Chlorgases, zum Beizen des Eisens vor seiner Umwandlung in Weissblech u. s. w.

Schwefelsäureproduction. Die gesammte deutsche Schwefelkiesförderung betrug im J. 1882: 158 409 t, dagegen 1897 schon 845 600 t (von 60° B.),

deutschem Kies	80 000 t
ausländischem Kies	571 000
Zinkblende	136 900
Oker und Mansfeld	50 700
Gasreinigungsmasse	7 000

Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd, SO_3 , bildet lange bei 14,8° schmelzende Nadeln, siedet bei 46,2°; bei Gegenwart von geringen Feuchtigkeitsspuren bildet es eine Polymerisation weisse bei 50° schmelzende Nadeln. Fabrikmässig wurde das Anhydrid in Form von Oleum bis Ende der siebziger Jahre ausschliesslich von Starck aus Vitriol hergestellt (S. 395). Cl. Winkler¹⁾ zeigte, dass beim Ueberleiten von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff über Platinasbest Trioxyd entsteht. Anfangs wurde die Schwefelsäure in der Glühhitze in Schweflige Säure, Sauerstoff und Wasser zerlegt, dann zunächst durch concentrirte Schwefelsäure entfernt, und das Gemenge von Schwefelsäure und Sauerstoff durch glühenden platinirten Asbest geführt, wo es wieder in Schwefelsäure verwandelt wird. Später verwandte Winkler auch sonstige Schweflige Säure und Sauerstoff. Röstgase. Das Verfahren wurde mit gutem Erfolg in der Freiburger Hütte, in Chemnitz u. a. eingeführt.

Nach Hänisch und Schröder wird die Verbindung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff beim Ueberleiten über Platinasbest²⁾ u. dgl. wesentlich dadurch befördert, dass die Gasmenge unter Druck setzt. Die richtige Mischung von Schwefel-

Die Behälter schlammfrei d. h. eisenoxydulsulfatfrei ist, bei längerem Stehen in diesem Falle wobei allmählich von der 60er Säure etwas Eisen gelöst wird. Röthung der Schwefelsäure kann auch bei der Fabrikation der Schwefelsäure eintreten durch eisenhaltigen Flugstaub (J. 1890, 467).

(J. 1875, 296; 1877, 232; 1879, 384; 1884, 301).

Grillo und Schröder (J. 1899) empfehlen statt der bisherigen festen Unterlage (z. B. dgl.) lösliche Salze der Alkalien, alkalischen Erden, Erden und der Metalle, welche bei der Herstellung der Contactmasse in ihrer wässerigen Lösung mit der Lösung des feinen Platinsalzes gemischt werden. Das Gemisch der Lösungen wird sodann eingedampft, die sich abscheidenden Salzkrusten getrocknet und zu annähernd gleichmässiger Korngrösse zerrieben. Das hierbei abfallende Pulver wird von Neuem in Wasser gelöst und wie zuvor verwendet, bis sämmtliches Material in eine angemessene Stück- oder Kornform übergeführt ist. Das Material soll direct zur Einfüllung in die zur Ausführung des Contactprocesses dienenden Apparate oder sonstigen Apparate geeignet sein.

Specifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen.

Spec. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	100 Gewichts- theile entsprechen bei chemisch reiner Säure Proc. H ₂ SO ₄	1 l enthält k bei chemisch reiner Säure H ₂ SO ₄	Spec. Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	100 Gewichts- theile entsprechen bei chemisch reiner Säure Proc. H ₂ SO ₄
1,010	1,4	1,57	0,016	1,490	47,4	58,74
1,020	2,7	3,03	0,031	1,500	48,1	59,70
1,030	4,1	4,49	0,046	1,510	48,7	60,65
1,040	5,4	5,96	0,062	1,520	49,4	61,59
1,050	6,7	7,37	0,077	1,530	50,0	62,53
1,060	8,0	8,77	0,093	1,540	50,6	63,43
1,070	9,4	10,19	0,109	1,550	51,2	64,26
1,080	10,6	11,60	0,125	1,560	51,8	65,08
1,090	11,9	12,99	0,142	1,570	52,4	65,90
1,100	13,0	14,35	0,158	1,580	53,0	66,71
1,110	14,2	15,71	0,175	1,590	53,6	67,59
1,120	15,4	17,01	0,191	1,600	54,1	68,51
1,130	16,5	18,31	0,207	1,610	54,7	69,43
1,140	17,7	19,61	0,223	1,620	55,2	70,32
1,150	18,8	20,91	0,239	1,630	55,8	71,16
1,160	19,8	22,19	0,257	1,640	56,3	71,99
1,170	20,9	23,47	0,275	1,650	56,9	72,82
1,180	22,0	24,76	0,292	1,660	57,4	73,64
1,190	23,0	26,04	0,310	1,670	57,9	74,51
1,200	24,0	27,32	0,328	1,680	58,4	75,42
1,210	25,0	28,58	0,346	1,690	58,9	76,30
1,220	26,0	29,84	0,364	1,700	59,5	77,17
1,230	26,9	31,11	0,382	1,710	60,0	78,04
1,240	27,9	32,28	0,400	1,720	60,4	78,92
1,250	28,8	33,43	0,418	1,730	60,9	79,80
1,260	29,7	34,57	0,435	1,740	61,4	80,68
1,270	30,6	35,71	0,454	1,750	61,8	81,56
1,280	31,5	36,87	0,472	1,760	62,3	82,44
1,290	32,4	38,03	0,490	1,770	62,8	83,32
1,300	33,3	39,19	0,510	1,780	63,2	84,50
1,310	34,2	40,35	0,529	1,790	63,7	85,70
1,320	35,0	41,50	0,548	1,800	64,2	86,90
1,330	35,8	42,66	0,567	1,810	64,6	88,30
1,340	36,6	43,74	0,586	1,820	65,0	90,05
1,350	37,4	44,82	0,605	1,822	65,1	90,40
1,360	38,2	45,88	0,624	1,824	65,2	90,80
1,370	39,0	46,94	0,643	1,826	65,3	91,25
1,380	39,8	48,00	0,662	1,828	65,4	91,70
1,390	40,5	49,06	0,682	1,830	..	92,10
1,400	41,2	50,11	0,702	1,832	..	92,52
1,410	42,0	51,15	0,721	1,834	..	93,05
1,420	42,7	52,15	0,740	1,836	..	93,80
1,430	43,4	53,11	0,759	1,838	65,8	94,60
1,440	44,1	54,07	0,779	1,840	65,9	95,60
1,450	44,8	55,03	0,798	1,841	..	97,00
1,460	45,4	55,97	0,817	1,841	..	98,20
1,470	46,1	56,90	0,837	1,840	..	99,20
1,480	46,8	57,83	0,856	1,839	..	99,70

dioxyd und atmosphärischer Luft unter gleichzeitiger Pressung der Gase wird eine Zwillingspumpe bewirkt, wobei der eine Cylinder stets dreimal so viel Luft

lere Schwefeldioxyd (J. 1888, 406). Das Verfahren wurde von der Badinilin- und Sodafabrik eingeführt und so verbessert, dass die Fabrik deren weit überholte. Nach Angabe der Fabrik (österreich. Patent; J. 1899, Hess und Thomsen bestimmte Reactionswärme:



Die Reaction zwischen SO_2 und O sich erst bei höherer Temperatur vollzieht, nothwendig, die Gase oder das Gasgemisch vorzuheizen, bevor sie unter dem Contactsubstanzen sich miteinander verbinden können. Zu dieser den vor Eintritt in die Reaction zugeführten Wärme kommt demnach noch die Reactionswärme hinzu, und hierdurch kann ihre Temperatur je nach ihrem Gehalt an schwefliger Säure ganz enorm, bis zu heller Glut gesteigert werden. — Es wurde gefunden, dass diese Anhäufung von Wärme bei der praktischen Ausführung der Reaction von Schwefelsäureanhydrid sehr schädlich wirkt: die eisernen Apparate werden zeitig durch Oxydation zerstört, die Wirkung der Contactsubstanz wird abgebrochen, die Leistungsfähigkeit der Apparate wird vermindert, und der Verlauf der Reaction, welcher möglichst quantitativ sein sollte, wird beeinträchtigt. — Der ungünstige Verlauf der Reaction erklärt sich durch die Beobachtung, dass eine theilweise Rückbildung von SO_3 in SO_2 und O schon bei Temperaturen erfolgt, die die günstigsten Temperaturen nur wenig übersteigen, während zugleich die Vereinigung von SO_2 und O in den ersten Theilen der Contactmasse sich sehr viel rascher vollzieht als in den folgenden und daher der ganze Apparat von Anfang an überhitzt wird. Die Ausdehnung der Reaction nimmt um so grösseren Umfang an, je mehr der Contactapparat durch den Wärmeüberschuss überhitzt wird, also je mehr Gas oder je concentrirter das Gas durch den Contactapparat strömt; in Folge dessen wird entweder eine vollständige Vereinigung von schwefliger Säure und Sauerstoff überhaupt verhindert, oder es wird schon gebildetes Anhydrid rückwärts zersetzt. Daher verlässt die schweflige Säure den Apparat teilweise unverändert und kann höchstens noch durch einige Vorkehrungen, z. B. Verarbeitung in einer Bleikammer, Darstellung von Eisensulfat u. s. w. nutzbar gemacht werden. — Das neue Verfahren besteht darin, dass die Contactmasse und den Contactapparaten den schädlichen Wärmeüberschuss durch eine eigene Kühlung eigens und in regelbarer Form entzieht. In Folge dessen ist der Verlauf der Reaction, die Ausbeute an Schwefelsäureanhydrid quantitativ in ähnlicher Weise zu vergrössern, wie dies beim Kammerprocess der Fall ist, und es werden die Apparate und die Contactmasse durch den kälteren Verlauf der Reaction geschont und ihre Leistungsfähigkeit ausserordentlich erhöht. — Die Ausführung des Verfahrens hängt besonders von der Concentration der zu verarbeitenden Gase ab. Die Abkühlung des Contactapparates erzielt man im Allgemeinen durch einen in seiner Stromstärke und seiner Temperatur regelbaren Gasstrom, z. B. mit Luft oder mit den zu verarbeitenden Gasen selbst. Auch die Abkühlung auch auf eine andere Weise, z. B. in Flüssigkeitsbädern, insbesondere in Metallbädern, deren Temperatur regulirbar ist, ausgeführt werden. Bei der Anwendung der zu verarbeitenden Gase selbst zur Kühlung des Contactapparates führt der Gasstrom ganz oder theilweise in einen das Contactrohr umgebenden Raum, in welchem die Contactmasse die überschüssige Wärme entzieht. Die aus dem Kühlraum austretenden Gase werden dann auf die für den günstigen Verlauf der Reaction erforderliche Temperatur gebracht, bevor sie in die Contactmasse eintreten; hierzu ist eine Regulirung der Concentration der Gase u. U. noch ihre besondere Abkühlung oder Heizung erforderlich.

Nach den belgischen Patenten Nr. 137 751, 137 752, 137 753 derselben Fabrik wird die Reinigung der Röstgase beschrieben, dass man die heissen Gase mittels Wasser oder Dampfstromes gehörig mischt und dadurch etwaigen unverbrannten

Schwefel vollkommen verbrennt, die in den heissen Gasen enthaltene Schwefelsäure durch Zuführung von Wasserdampf verdünnt und hierdurch Verbindungen der Schwefelsäure mit den Unreinigkeiten in lockeren Schlamm wandelt, sowie die Angreifbarkeit der Apparate und die Bildung von Wasserstoffverbindungen verhindert, dass man weiter die Gase allmählich auf hierauf einem Waschprocesse so lange unterwirft, bis die Vornahme einer optischen chemischen Untersuchung die Abwesenheit von staub-, nebel- und gasförmlichen Stoffen, wie Arsen, Phosphor und Quecksilber und ihrer Verbindungen worauf die Gase schliesslich getrocknet werden, falls sie mit wässrigen Flüssigkeiten gewaschen waren. — Die Einzelheiten der Fabrikation werden als „Fabrikgeheimnis“ behandelt. (Das Verfahren (mit Pt) arbeitet auch in den Elberfelder Farbwerken tadellos.)

Die Farbwerke in Höchst benutzen die Verbindungswärme zum Heizen des strömenden Gasstromes. Man erhitzt in einem Gegenstromapparat (Fig. 378) die zuströmenden, SO_2 und O haltenden Gase zuerst durch directe Wärme

Fig. 378.

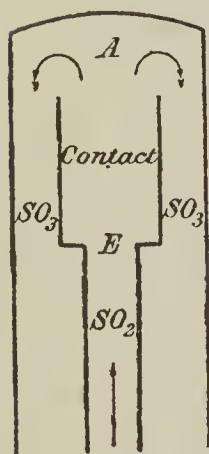
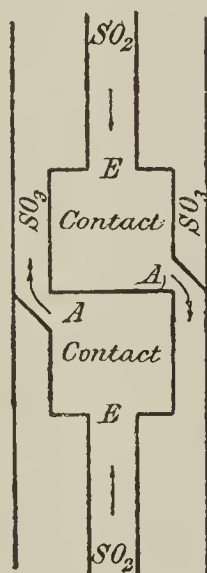


Fig. 379.



Reactionstemperatur. Beim Durchströmen der Contactsubstanz findet die Oxydation zu SO_3 und Freiwerden der Verbindungswärme statt. In dem aus der Contactsubstanz austretenden SO_3 Dämpfen haben in Folge dessen eine bedeutend höhere Temperatur als die bei E eintretenden SO_2 -Gase. Die SO_3 -Dämpfe werden den eintretenden SO_2 -Gasen entgegengeleitet; das vorhandene bedeutende Temperaturgefälle ermöglicht eine glatte Wärmeübertragung. Der abströmenden auf den zuströmenden Gasstrom wirkenden Gleichgewichtszustand des Processes lässt sich sehr leicht Vermehrung oder Verminderung der zuströmenden Gasmenge sehr schnell herstellen. Der Process lässt sich bei jedem Druck, am besten bei Ueberdruck von aussen, betreiben. Dabei ist es einerlei, ob der Gegenstrom, wie in Fig. 378, direct erzeugt, oder, wie in Fig. 379, durch Zuleitung

Mehrtheilung des Systems wechselweise erzeugt wird. Auch können die aus dem Contact austretenden Gase die Verbindungswärme enthaltenden Gase in anderer Weise, z. B. durch Umschaltung verschiedener Systeme, zum Heizen der Zuströmungsgase verwendet werden. Grosse Apparate, wie sie für die Grossindustrie in Frage kommen, sobald der Process in Gang gesetzt ist, ganz ohne Wärmezufuhr von aussen.

Das erforderliche Platin veranlasst hohe Anlagekosten einer solchen Fabrik. Der Verein chemischer Fabriken in Mannheim verwendet daher Kiesabbrand. Der rohe Schwefelkies wird in einem gewöhnlichen Kiesofen zur Verbrennung gebracht. Die zur Verbrennung nothwendige Luft wird vor der Einführung in den Ofen getrocknet und beim Durchbrennen der noch heissen Kiesabbrände vorgewärmt. Die durch die Verbrennung des Kieses erzeugte, sofort reactionsfähige Gasgemisch aus schwefliger Säure und Sauerstoff (Luft) wird mit der im Röstraum erzeugten Contactsubstanz hindurchgeleitet und unter der wechselseitigen Einwirkung von schwefliger Säure, Sauerstoff und Contactmasse Schwefelsäureanhydrid erzeugt. Die Erfahrung des Grossbetriebes mit diesem Verfahren haben ergeben, dass die Umwandlung von schwefliger Säure in Schwefelsäureanhydrid sehr erheblich gesteigert wird, so dass aus schwefligsauren Gasen, die beispielsweise mit 6 bis 8 Vol.-Proc. schwefliger Säure einem normal arbeitenden Schwefelkiesofen entweichen, im Umsetzungsraum

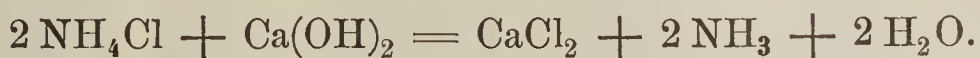
tt in denselben erheblich mit getrockneter Luft verdünnt werden. Man ver-
 die mit 6 bis 8 Vol.-Proc. anfallenden Röstgase eines Kiesofens durch Zu-
 trockneter Luft über der abröstenden Schicht und unter den Umsetzungsraum
 nselben derartig, dass ein zur Reaction bestimmtes Gasgemisch von etwa
 l.-Proc. schwefliger Säure entsteht. Da in Folge der erheblich gesteigerten
 ung eine störende Temperaturminderung im Umsetzungsraum herbeigeführt
 nn, so ist dafür Sorge zu tragen, dass die zugeführte getrocknete Luft vorge-
 . — Zur Entfernung des Arsens aus den Röstgasen lässt dieselbe Firma
 durch glühende Kiesabbrände streichen. (J. 1899, 356.)

catalytischen Verfahren sind nicht allein für Anhydrid, sondern auch zur
 g concentrirter Schwefelsäure dem bisherigen Verfahren mit Blei-
 und nachfolgender Concentration überlegen, so dass die S. 417 besprochenen
 tionsapparate voraussichtlich bald verdrängt werden. Für die Herstellung
 rker Schwefelsäure (für Superphosphat u. dgl.) ist der Bleikammerprocess
 vortheilhafter, doch ist anzunehmen, dass er bei weiteren Verbesserungen des
 fahrens verdrängt wird.

Ammoniak und Ammoniumverbindungen.

aus das meiste Ammoniak wird bei der trockenen Destillation der Steinkohlen
 (s. Kokerei) und (in England) bituminösen Schiefer erhalten, geringe Mengen
 beschlempe bei Herstellung von Knochenkohle, aus faulenden thierischen Stoffen
 eüssigkeiten u. dgl.). Die Ueberführung von atmosphärischem Stickstoff in
 ist bis jetzt ohne praktische Bedeutung¹⁾, auch bei Verwendung von Elek-
 1898, 442).

Herstellung reiner Ammoniaklösung wird Salmiak mit Kalk



ackelte Ammoniakgas wird in kaltes Wasser geleitet, welches bei 15° das
 Vol. Ammoniak löst.

Isambert erfordert die bei der Herstellung von Ammoniak vor sich gehende
 $\text{CaO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ einen Wärmeverbrauch von 109 hw. Aus
 che entweicht bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei Luftleere, kein Ammoniak,
 die Molecularverbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ bildet, welche erst bei 180 bis 200° Ammoniak
 durch Baryt und Strontian wird aus Chlorammonium ebenfalls erst bei 180 bis 200°
 entwickelt, während durch Bleiglätte schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak
 (J. 1885, 224.)

neuerer Zeit wird die Ammoniaklösung meist unmittelbar aus Gaswasser ge-
 435).

wichtigsten Verwendungen des Ammoniaks sind die für Eismaschinen
 zu welchem Zweck das verflüssigte Ammoniak von einigen Fabriken
 wird, für Ammoniaksoda und Herstellung von Salzen.

moniak²⁾ aus Gaswasser (vgl. S. 33, 84). Gaswasser enthält
 bis 20 g Ammoniak im Liter; ein Theil desselben ist in beim Kochen

1880, 359; 1881, 192; 1882, 288; 1883, 284; 1884, 323; 1885, 225; 1887, 512;
 1892, 323; 1894, 463; 1895, 407.

Ammoniak ist giftig. Schon bei 0,05 Proc. Ammoniakgehalt der Luft zeigen sich Reiz-
 gen, bei 0,6 Proc. trat der Tod von Thieren zuweilen schon nach 1½ Stunden ein.
 iere ertragen mehr. Kohlensaures Ammonium wirkt wie freies Ammoniak. —
 können bei einiger Gewöhnung 0,03 bis 0,05 Proc. Ammoniak vertragen. Grösserer
 gehalt ist in Arbeitsräumen jedenfalls unzulässig, da hierbei bereits Entzündungs-
 gen und Brechreiz eintreten. (J. 1886, 274.)

Spec. Gewicht der Ammoniaklösungen nach G. Lunge und Wie

Spec. Gewicht bei 15°	Proc. NH ₃	1 l enthält NH ₃ bei 15° g	Correction des spec. Gewichts für ± 1°	Spec. Gewicht bei 15°	Proc. NH ₃	1 l enthält NH ₃ bei 15° g	G
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	

des Wassers flüchtigen, der Rest in nicht flüchtigen Verbindungen
handen.

Flüchtig	Nicht flüchtig
Ammoniak, freies (selten),	Schwefelsaures Ammonium
Ammoniumcarbonat,	Schwefligsaures „
Ammoniumsulfhydrat, NH ₄ . SH,	Thioschwefligsaures „
Schwefelammonium, (NH ₄) ₂ S,	Thiokohlensaures „
Cyanammonium,	Rhodanammonium,
	Ferrocyanammonium,
	Chlorammonium.

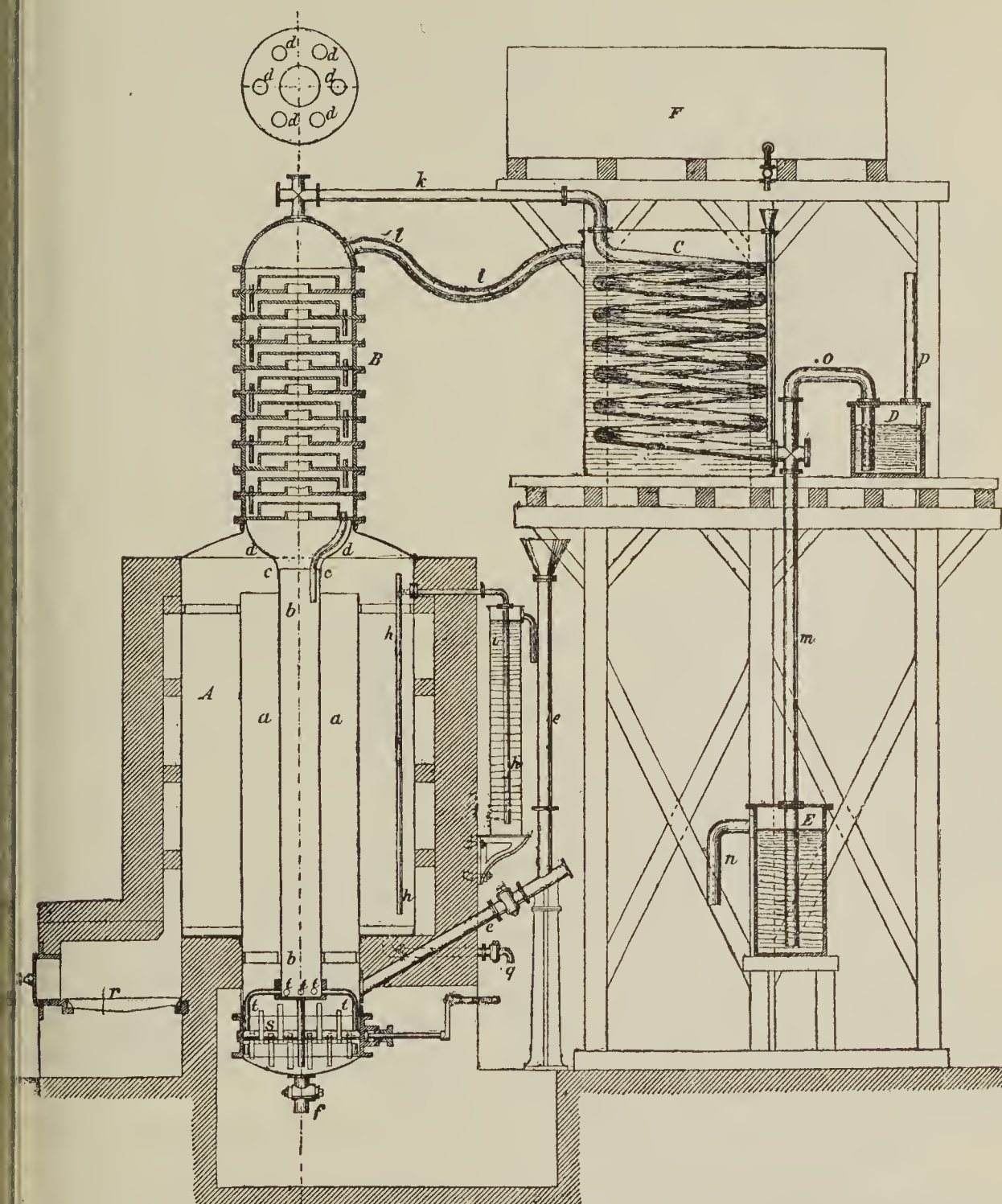
Letztere Verbindungen werden bei der Destillation des Gaswassers zer-
setzt.

Von den neuen Destillationsapparaten sind besonders fol-
merkenswerth.

Der Apparat von H. Grüneberg (J. 1882) besteht aus einem Destill-
(Fig. 380 u. 381), einem Rectificator *B*, einem Kühlapparat *C*, verbunden mit
sorptionsgefäß *D* und einer hydraulischen Absperrung *E*. Der aufrechtstehe-
drische Destillirkessel *A* hat eine concentrische innere Abtheilung *a*, welche d

Kessels durchbricht und sich unterhalb desselben fortsetzt; sie ist mit einem Boden geschlossen und letzterer mit einem Ablasshahn *f* versehen, welcher neben der Unreinigkeiten des durch das Rohr *e* in den Cylinder *a* eingeführten sowie zum Ablassen des in demselben gebildeten Gypses dient. In der Abhängt concentrisch das Rohr *b* bis hinunter zu dem cylindrischen Ansatz

Fig. 380 und 381.



Dieses Rohr *b* ist unten geschlossen und mit Abflussröhrchen *t* versehen, welche mittelst eines bei *d* durch eine Reihe von Oeffnungen durchbrochenen mit dem Hauptkessel *A* verbunden. In dem genannten cylindrischen Ansatz befindet sich ein kleiner Rührapparat *s*, bestimmt, den durch das Rohr *e* eingebrachten Kalk in innige Berührung mit der durch die Röhrchen *t* aus dem inneren herabkommenden, von flüchtigen Ammoniakverbindungen befreiten Flüssigkeit zu bringen. Der Kessel *A* hat ein Abflussrohr *h*, welches ausserhalb des Apparates in einem cylindrischen Gefäss *i* hydraulisch abgesperrt ist, und ausserdem einen Ablasshahn, welcher seine vollständige Entleerung ermöglicht. Auf dem Destillirkessel *A* ist ein Rectificator bekannter Construction befestigt, welcher auch durch einen mit

Koks oder dergl. gefüllten Scrubber ersetzt werden kann; derselbe ist mit dem Rohr *k* mit dem Kühlapparat *C* verbunden; letzterer wird aus dem Behälter *F* gespeist. Das Rohr *l* dient zur Ueberführung des in *C* erwärmten Wassers zum Rectificator.

Die rohe Ammoniakflüssigkeit fließt aus dem Behälter *F* in den Kühlcylinder *a* und von hier mittels des Rohres *l* durch den Rectificator *B* in den absteigenden Rohr des Destillirkessels *A*. Am Boden des Einsatzes *a* dieses Kessels trifft die fließende Flüssigkeit auf die Röhren *t* mit der dort befindlichen Kalkmilch zusammen, hier zerlegt, eine Reaction, die durch zeitweilige Bewegung des kleinen Rührers unterstützt wird. Die nun freies Ammoniak haltende Flüssigkeit steigt aus dem Cylinder *a* auf und fließt an dessen oberen Rande über in den Hauptkessel *A*. In diesem wird dieselbe dann durch das Rohr *h* am Boden abgeführt, nachdem das Ammoniak daraus ausgetrieben ist. Die in dem Kessel *A*, welcher vom Roste *a* über dem Kessel *A* wird, entwickelten Dämpfe treten durch die Oeffnungen *d* in den Rectificator *B*, hier aus durch das Rohr *k* entweder in den beschriebenen Kühlapparat *C*, wo die Dämpfe und Gase von einander scheidet, oder, wenn es sich um Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak handelt, in ein Bleigefäß mit Schwefelsäure. In diesem Falle fließt die in *C* condensirte Ammoniaklauge durch das Rohr *m* in das hydraulisch absperrende Gefäß *E*, woraus sie durch *n* abfließt. Das Röhren *o* führt die nicht condensirten Dämpfe in das ausgebleite und mit Schwefelsäure gefüllte Gefäß *D*, aus welchem die nicht absorbirten Gase durch das Rohr *p* in die Feuerleitung geleitet werden. —

Neuerdings wurde die Colonne *B* (Fig. 382) mit einem Regler *R* versehen. Es ist dieses ein aufsteigendes Rohr, welches mit einem Kühlcylinder umgeben ist, gestattet, die in die Kühlschlange *D* tretenden Dämpfe so concentrirt zu erhalten, wie es gewünscht wird, durch alleinige Regulirung der Temperatur des Kühlcylinders, welcher einen dauernden Zu- und Abfluss von Kühlwasser erhält. Je stärker dieser Zufluss, also je kühler der Cylinder *R*, desto reicher sind die durch Rohr *k* austretenden Ammoniakdämpfe. Ferner wurde, um die Abkühlung des Kalkgefäßes, sowie der zu demselben führenden Dampfrohre zu verhüten und auch um dem Kalkgefäß selbst mehr Wärme zuzuführen, geschah, das Kalkgefäß *C* mit dem eigentlichen Destillirkessel *A* vereinigt, und eine Dampfrohre *f* innerhalb der Räume *A* und *C* hinaufgeführt. Dies geschieht, um die betreffenden Theile des Apparates möglichst heiss zu erhalten und hierdurch die Operation zu beschleunigen, sowie um heisse Dämpfe in die Säure zu leiten und jedes weitere Abdampfen der Salzlauge zu verhüten.

Grüneberg und Blum empfehlen ferner die Anbringung einer sog. Treppencolonne an Destillationsapparaten für Ammoniakwasser. Die Ammoniakflüssigkeit tritt oben bei *a* (Fig. 383 und 384) in die obere Colonne, die dieselbe den aufsteigenden Dämpfen entgegen, so dass das flüchtige Ammoniak ausgetrieben wird. Von der unteren Colonne *b* tritt das Wasser durch das Rohr *c* in das Kalkgefäß *d* über, in welchem durch Zuführung von Kalkmilch das freie Ammoniak frei wird. Die so behandelte Flüssigkeit gelangt dann durch *e* nach dem Schlammfasse *f* und von da durch Ueberlaufen über die einzelnen Stufen der Colonne nach dem Ablaufe *g*. Umgekehrt tritt der zum Destilliren dienende Dampf durch das mit Löchern versehene Schlangenrohr *h* unten bei der Treppencolonne auf, steigt, durch die concentrischen Scheidewände *i* gezwungen, an der Colonne *b* hinauf, durch die Rohre *k* in die Mantelrohre *l*, welche den Dampf zwingen, die Flüssigkeit im Kalkkessel zu durchstreichen, und steigt dann durch *m* nach der oberen Colonne *a*, er, mit den Ammoniakdämpfen gemischt, bei *n* verlässt. Somit kommt das ab-

welches nur noch einen Theil des durch Kalk freigemachten Ammoniaks ent-
 der Treppencolonne in innigste Berührung mit dem frisch zutretenden Dampfe

amentlich für kleinere Gasanstalten bestimmte Apparat von Gareis
 enthält in den beiden Behältern *A* und *C* (Fig. 385 S. 432) die abzu-
 e Flüssigkeit, während der Behälter *B*
 noch aus dem Behälter *D* einen Zusatz
 erhält. Der Behälter *A* wird durch
 er vom Roste *f* aus geheizt, die Rauch-
 icken durch das Rohr *n* in den Schorn-

Fig. 382.

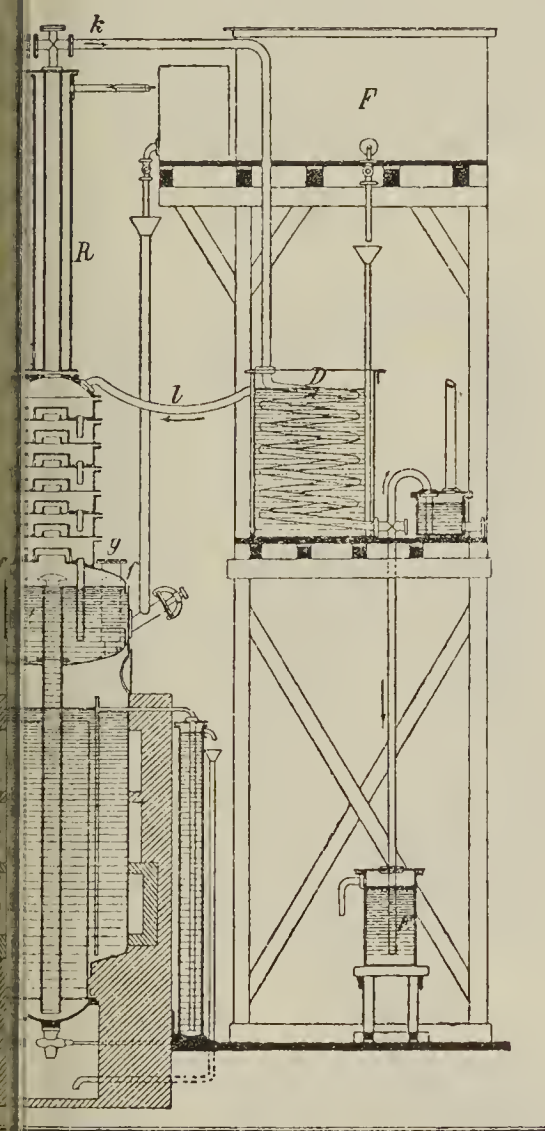


Fig. 383.

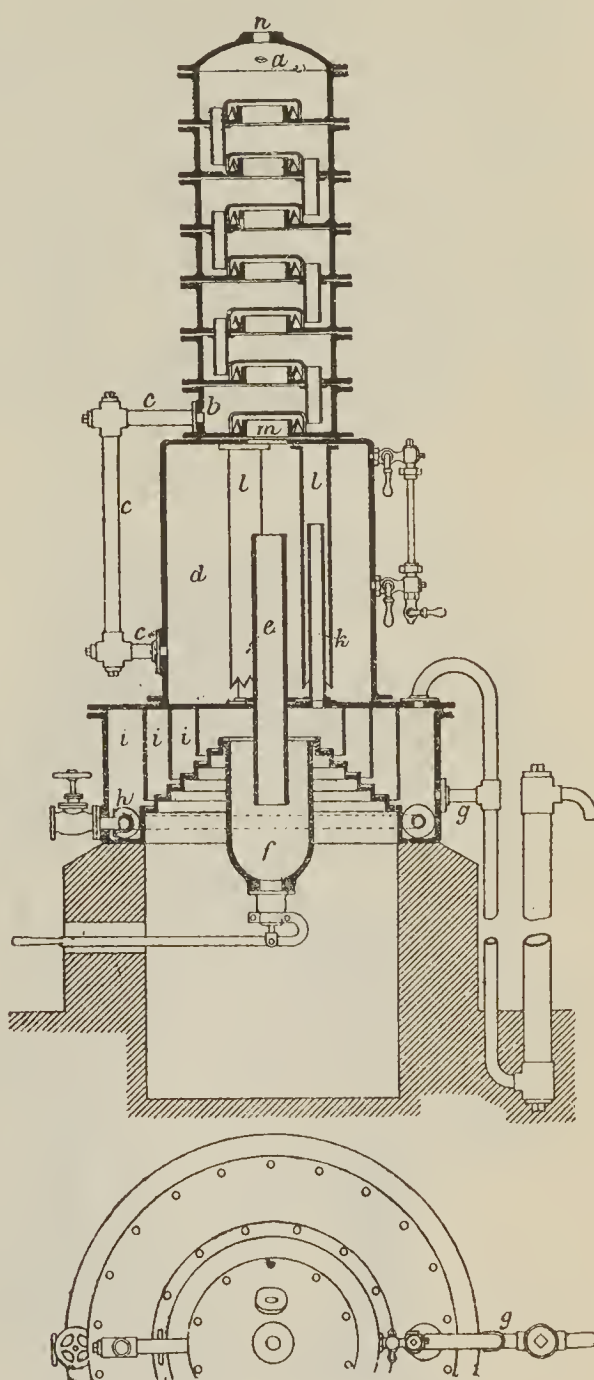


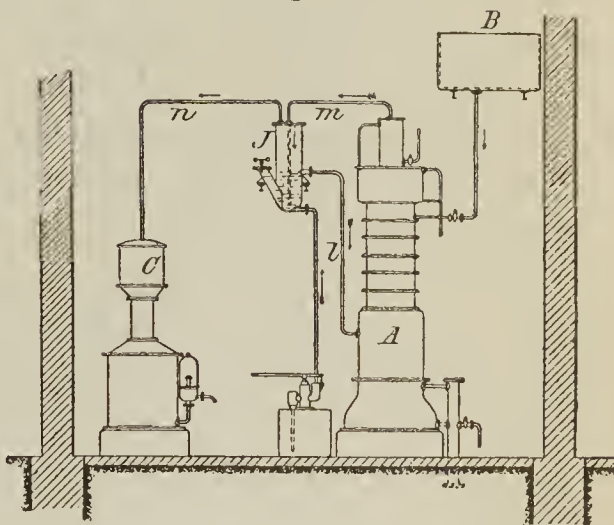
Fig. 384.

ie sich aus der in *A* befindlichen Flüssigkeit entwickelnden Gase und Dämpfe
 en in der Richtung der Pfeile die in *B* mit Kalkmilch versetzte Flüssig-
 zen diese zum Sieden und ziehen dann in gleicher Weise durch das frische
 wasser im Behälter *C*, um schliesslich durch Rohr *h* zu den Condensations-
 gen zu gehen. Ist durch längeres Sieden aus der in *B* befindlichen Flüssig-
 Ammoniak ausgetrieben, so wird durch Oeffnen des Hahnes *i* der Behälter *B*
 und alsdann, nach Wiederschliessen desselben, der Hahn *k* geöffnet, wodurch
 befindliche Flüssigkeit unten in den Behälter *A* einströmt. Die hier befind-
 igkeit steigt in die Höhe, überfließt den oberen Rand des Behälters *A* und
 ch in den Behälter *B*; hat dieser die erforderliche Menge Flüssigkeit auf-
 , so wird der Hahn *k* geschlossen und alsdann durch Oeffnen des Hahnes *l*
 alkmilch aus dem Behälter *D* in den Behälter *B* gebracht, als erfahrungs-

im Oberraum der Zelle C' eingeführte Leitung wird der Dampf für die zugeführt, während die Destillationsproducte durch den Krümmer n ab- (J. 1894).

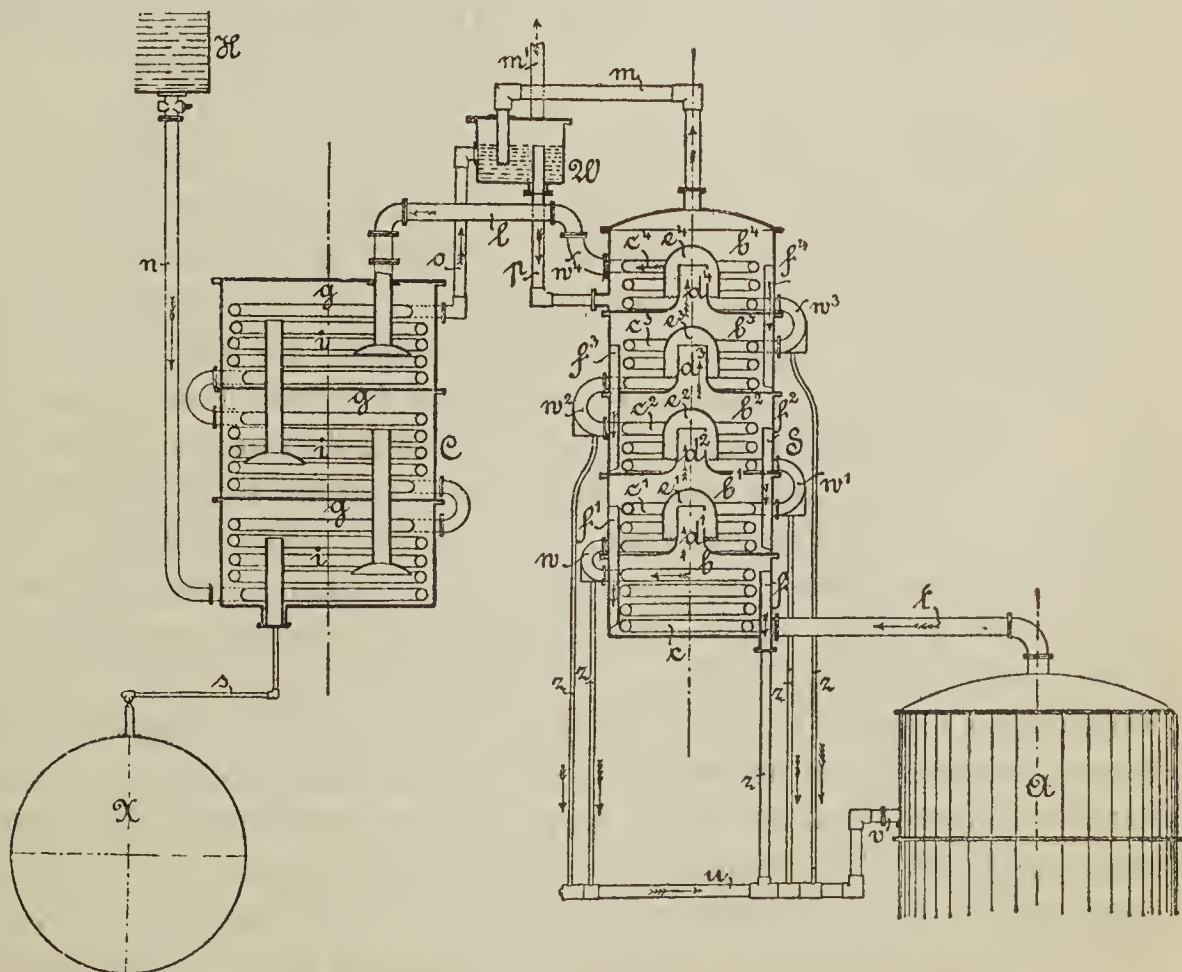
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft will in einer solchen Höhe über der Ammoniakblase anordnen, dass die ausgenutzte Kalkmilch freiwillig und ununterbrochen nach der Ammoniak- blase, wobei stets dafür gesorgt werden muss, dass dem Wäscher bedeutend Kalkmengen zugeführt werden, als zum Binden der Kohlensäure u. dgl. noth-wendig. Hierdurch wird die bekannte Appa- raten- und deren Bedienung wesentlich vereinfacht, da dieselbe bisher besonderer Vor- richtung bedurfte, um den Inhalt der ausgeschalteten Ammoniakblase zu entleeren, be- zugsam dem Behälter B (Fig. 390) fliesst der Inhalt der Ammoniakblase A das zu verarbeitende Ammo- niak zu. Die Destillate werden durch das Rohr m in den Kalkwäscher J eingeführt, dort durch das Rohr n zum Kühler C . Der Kalkwäscher J erhält am unteren Ende seinen Kalkmilch, während diese vermittle des Rohres l selbstthätig der Ammoniakblase zugeführt wird. Damit die Kalkmilch selbst-

Fig. 390.



Kalkwäscher J verlässt, ist dieser derart angeordnet, dass seine Ueberlaufrohr- höhe höher befindet als der Flüssigkeitsspiegel in der Destillirblase A (J. 1896). Solvay (J. 1889) ist es wesentlich, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff von dem eigentlichen Destillation der Ammoniakwässer zu entfernen. Der hierfür be- stimmte Apparat bildet eine Säule S (Fig. 391), zusammengesetzt aus einer An- zahl von Abtheilungen.

Fig. 391.



durch ein Ueberlaufrohr f^4 bis f^1 in Verbindung. Die im eigentlichen Destillationsapparat A entwickelten flüchtigen Producte strömen durch das Rohr t ab, welche die Schlange c der untersten Abtheilung b leitet, durchströmen c in deren Gasabtheilung, treten dann durch w in die Schlange c^1 , aus dieser durch w^1 in c^2 und so weiter, bis sie aus der obersten Schlange durch w^4 und l in den Condensator C gelangen, welchem sie als concentrirte Flüssigkeit durch das Rohr s nach dem Behälter H zufließen. Der Condensator ist ebenfalls aus einer Anzahl über einander liegender Abtheilungen g zusammengesetzt, deren jede mit der nächst unteren durch ein Rohr verbunden ist, und welche sämmtlich von einer Schlange i durchzogen sind. Von jeder Verbindung w bis w^3 kann man ein Rohr z abgehen lassen, um die in den Schlangen gebildete Flüssigkeit nach einem Sammler u zu leiten, aus welchem z. B. durch v zugleich mit den zu destillirenden geschiedenen Ammoniakwasser in den Destillationsapparat zurücktreten. — Das untere Fach der Schlange i ist mit dem Fallrohr n mit dem die Ammoniakwässer enthaltenden Behälter H in Verbindung. Letztere sinken nun durch n in die Schlange i und steigen in dieser nach oben, wo sie sich unter Verdichtung der durch l einströmenden Dämpfe bez. Gase in eine Flüssigkeit verwandeln. Die so auf geeignete Temperatur, etwa 40° , vorgewärmten Ammoniakwässer steigen oben aus der Schlange i durch das Steigerrohr o in das Waschgefäß W über, aus der obersten Abtheilung b^4 des Scheideapparates durch m entweichende bez. Gase waschen und daraus alles Ammoniak, welches diese etwa noch enthalten, aufnehmen, während sie deren ganzen Gehalt an Kohlensäure und Schwefelwasserstoff frei durch m^1 entweichen lassen. Aus dem Waschgefäß k sinken die Ammoniakwässer durch das Fallrohr p in die oberste Abtheilung b^4 des Scheideapparates, erwärmen sich hier an der Schlange c^4 , fließen durch das Ueberlaufrohr f^4 in die Abtheilung b^3 , fallen dann durch f^3 nach b^2 und darauf durch f^2 nach b^1 , und endlich durch f^1 nach b , welches sie durch den Ueberlauf f verlassen, um durch die Leitung r in den eigentlichen Destillationsapparat A überzutreten. Während ihres Durchganges durch die Abtheilungen b^4 bis b^1 und b werden die Ammoniakwässer nach und nach immer höhere Temperatur gebracht. Die Entbindung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff beginnt bereits in den obersten Abtheilungen b^4b^3 und setzt sich in den unteren Abtheilungen b^2b^1 fort. In b und b^1 ist die Temperatur so hoch, dass nicht allein die Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, sondern auch Ammoniak entwickelt; da dieses aber durch die nach oben folgenden Abtheilungen durch Flüssigkeitssäulen streichen muss, so wird die Temperatur immer mehr abnimmt, so unterliegt es hier der Wiederverdichtung und Wiederauflösung, während Kohlensäure und Schwefelwasserstoff sich nicht auflösen, sondern als Gase im Apparat nach oben steigen. — Die in der untersten Abtheilung b entbundenen Gase entweichen durch d^1 und b^1 , wobei sie sich unter der Haube e^1 durch die in b^1 enthaltene Flüssigkeit hindurchdrängen müssen und hierdurch die Entbindung von Gasen aus dieser befördern, welche sie durch d^2 mit nach b^2 nach oben zur Haube e^2 den Gasstrom wiederum eine Flüssigkeitssäule zu durchstreichen. Hierbei gibt der Gasstrom einen Theil seines Ammoniakgehaltes wieder ab, welches gegen neue Mengen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff aufsteigt. Diese Vorgänge wiederholen sich in den Abtheilungen b^3 und b^4 , so dass die schliesslich abziehenden Gase nur noch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nebst einer kleinen Menge Ammoniak enthalten, die im Wascher W wieder gelöst wird. Die aus dem Waschgefäß durch m^1 entweichenden Gase kann man gewünschten Falls noch einen zweiten Waschapparat durchstreichen lassen. — Die in X sich aufsaugenden concentrirten Ammoniakwässer können, je nach dem Gange des Apparates, einen bestimmten Ammoniakgehalt erreichen; man kann nach Belieben eine kaustische

immer Dichte von nahezu 1^0 oder selbst von noch geringerer Dichte bis zu 0^0 B., 20 bis 30 Proc. Ammoniak oder eine nur zum Theil caustische Flüssigkeit grösserer Concentration herstellen.

Den Stickstoff in Torfkohle oder Koks möglichst in Ammoniak überzuwandeln, hat man wiederholt versucht, das Glühen im Wasserdampfströme fortzusetzen. Ein einigermaßen erfolgreicher Erfolg ist bis jetzt unbedeutend. (J. 1893, 383; 1896, 371; 1897, 41.)

Herstellung von Salmiakgeist aus Gaswasser. Nach Angabe der Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellschaft (J. 1897) entsendet man in einem Vorwärmer vorgewärmte, im Zersetzungsgefäss der Colonne mit Gaswasser mit zugeleiteten und gespanntem Dampf ein Gas- und Wassergemisch, welches wesentlich aus Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Wasser und Wasserdampf besteht. Der grösste Theil des Wasserdampfes wird in dem Zersetzungsgefäss aufgesetzten Colonne zu Wasser verdichtet und fliesst zurück. Das übrige Gasgemenge wird durch mit Kalkmilch gefüllte Wäscher geleitet, welche die Wärme der Gase annehmen und in Gegenstrom zu denselben mit geringem Ueberschuss in solchen Mengen zugeführt wird, als zur Absorption der Kohlensäure nöthig wird. Der etwa aufgenommene Schwefel wird beim weiteren Durchgang durch Kalkmilch durch Ammoniak und Kohlensäure, sowie die nach und nach höher werdende Temperatur wieder flüchtig gemacht. Der kohlen-saure Kalk gelangt nach dem ersten Wäscher (von der Colonne aus gerechnet) nach dem Untertheil des Colonnenapparates, wo das etwa aufgenommene Ammoniak wieder verflüchtigt wird. Es ist also ausgeschlossen, dass von hier aus Schwefel nach dem Colonnenapparat übergehen wird. Das von der Kohlensäure befreite Gasgemisch wird in einem Kühler abgekühlt und dann wieder durch Wäscher geleitet, welchen in Gegenstrom zu dem Gasgemische kalte Kalkmilch zugeführt wird, welche den Schwefel vollständig aufnimmt, so dass dem darauf folgenden Oelwäscher und Filtern nur noch die Aufnahme des Empyreuma übrig bleibt. Die gleichzeitige Entfernung von Kohlensäure und Schwefel ist nicht vortheilhaft, da sie mit der Sicherheit nur unter Anwendung von grossem Ueberschuss an Kalk zu Stande kommt.

Nach anderen Angaben wird das Gaswasser mit 6 Proc. gebranntem Kalk versetzt, bei gelinder Feuer gekocht und das in dem Kessel enthaltene Rührwerk alle 10 Minuten einigemal umgedreht, damit der Kalk nicht festbrennt. Die Ammoniakdämpfe ziehen, nachdem sie in dem Kochkessel befindlichen Kühler die erste Abkühlung erhalten haben, in die Kalkmilch-Wäscher. Man gibt in den ersten Wäscher z. B. 30 l und in die zwei anderen Wäscher je 20 l Kalkmilch. Die Kalkmenge muss reichlich genug sein, um allen Schwefelwasserstoff in dem Gas zurückzuhalten, damit die beiden Kohlenfilter lediglich das Empyreuma zurückhalten. Die Niederschlags-Producte des dritten Wäschers müssen daher öfters auf Schwefel untersucht werden. Zeigt sich bei diesem Wäscher noch Schwefel, so muss der Kalksatz verstärkt werden. Hilft auch dieses nicht, so müssen dieselben einen Eisensatz erhalten, der aus Raseneisenstein hergestellt wird. Aus dem dritten Wäscher gelangen die Dämpfe in die Kühlschlange. In dieser sollen alle Wasserdämpfe niedergeschlagen werden, so dass nur trockenes Ammoniakgas in die dann folgenden Filter eintritt. Die Kühlschlange wird mit kaltem Wasser gekühlt. Kühlt man zu stark, so werden die Ammoniakdämpfe von den niedergeschlagenen Wasserdämpfen absorbirt und fliessen als Salmiakgeist in den ersten Wäscher; lässt man dagegen das Kühlwasser zu heiss werden, so strömen Wasser und Gas durch die Schlange in die Filter, werden schliesslich in dem Absorptionsgefäss niedergeschlagen und ausserdem findet eine nachtheilige Einwirkung auf die Reinheit des Fabrikates statt, dass Stoffe, die in den Filtern zurückgehalten werden sollen, durch dieselben hindurchgehen. — Im Anfang der Kochung ist eine Wärme von 30^0 , die nach und nach auf 40^0 zu steigen, angemessen. — Aus der Schlange treten die Ammoniakdämpfe in die beiden Filter. In einiger Entfernung über dem Boden einen durchlochten Boden, auf welchem gut geschnittene Holzkohlen in Stücken von Wallnussgrösse gepackt werden. In diesen Filtern

wird die letzte Feuchtigkeit und das Empyreuma zurückgehalten. Zur Erzielung einer Waare empfiehlt es sich, beide Filter mit Holzkohlen zu beschicken und die Füllung der Filter längstens nach der zehnten Kochung zu erneuern. Das zweite Filter hält die Kochungen aus. Die gesättigte Kohle wird in einer Retorte ausgeglüht und kann dann benutzt werden. In einigen Anstalten füllt man das erste Filter mit ausgeglühtem Kalkmilch abgelöschem Koks, hier und da auch mit Kieselsteinen u. dgl. Aus demselben gelangen die Ammoniakdämpfe in den bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllten Absorptionsapparat. (J. 1895.)

Ammoniak aus gefaultem Harn. Bei der Fäulniss des Harnes geht der $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, unter Wasseraufnahme in Ammoncarbonat über. Der gefaulte Harn wird benutzt, so z. B. zum Entschweissen der Wolle und zum Entfetten des Tuches, der Destillation unterworfen. Das Destillat nennt man Harngeist. Zur Destillation von Figuera in dessen Fabrik zu Bondy bei Paris einen Dampfkessel, dessen Dampf in zwei Eisenblechcylinder strömt, die mit gefaulter Gülle angefüllt sind. Das Verfahren hat sehr geringe Bedeutung.

Ammoniak aus Knochen. Durch trockene Destillation von Knochen, Häuten von Pferden und Rindvieh, Hornspäne von Horndrehern), der Abgänge von Häuten (Kopf- und Fussenden aus den Gerbereien), des Fleisches gefallener Thiere u. dgl., zerfällt die organische Substanz und bildet Ammoncarbonat, Wasser, Cyan- und Schwefelammonium, Thieröl, welches Pyridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Picolin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, Lutidin, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ und Collidin, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, enthält. Das Ammoncarbonat setzt sich zum Theil in den Kühlgefässen im festen Zustand ab, sog. Hirschhornsalz (*sal cornu cervi*) ab, oder bleibt zum Theil in der wässrigen Flüssigkeit gelöst (Hirschhorngeist).

Ammoniak als Nebenproduct der Rübenzuckerfabrik. Beim Kochen des mit Kalkmilch versetzten Rübensaftes entwickelt sich Ammoniak, welches man zuweilen auf Ammonsulfat verarbeitet. — Bei der Verarbeitung der Rübenmelasse auf Spiritus und Schlempe (Vinasse) liefert letztere nach dem Verfahren von Vincent auch Ammoniak. Eine Fabrik in Courrières lieferte aus den condensationswässern von der Rübenschlempe jährlich 480 t Ammonsulfat (nebst Methylalkohol) (J. 1882). Führt man über die bei der Melasseentzuckerung anfallende Abfalllauge, welche bis zu etwa 30° B. eingedampft und mit porösem Material, z. B. granulirtem Koks, gemischt ist, einen Luftstrom, der eine geringe Menge Wasserdampf enthält, unter gleichzeitiger Zuführung allmählich gesteigerter Wärme, so entwickelt sich die Ammoniakentwicklung gegen 100°; dieselbe ist bei 150° schon sehr beträchtlich und bei 300° werden bereits mehr als 50 Proc. der Stickstoffverbindungen in Ammoniak übergeführt. Bei steigender Temperatur bildet sich auch aus den schwerer zersetzenden Stickstoffverbindungen Ammoniak und bei etwa 500° ist die Zersetzung praktisch beendet (J. 1899, 383). — Melasseschlempe soll mit Bauxit gemengt und durch Erhitzen reichliche Mengen Ammoniak liefern (J. 1894, 463; 1896, 371; 1898, 441).

Technisch wichtige Ammoniaksalze. Der Salmiak (Chlorammonium, salzsaures Ammoniak), NH_4Cl , kam in früherer Zeit aus Aegypten, welches im 13. Jahrhundert an bis zur zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts ganz Europa mit Salmiak versorgte¹⁾.

Salmiak wird meist durch Neutralisation des Gaswassers mit Salzsäure gewonnen. Der Rohsalmiak wird sublimirt. Die Sublimation geschieht in eisernen flachen Kesseln *w* (Fig. 392), die inwendig mit feuerfesten Steinen ausgekleidet sind. Nachdem der Salmiak in den Kessel eingetragen ist, wird erwärmt, bis der Salmiak alles Wasser ausgetrieben worden ist. Darauf legt man Deckel aus Glas *F*, *G* und *H* auf, welche die Gestalt eines Uhrglases haben. Diese Deckel lassen sich mittels der Rollen und Gewichte *B*, *C* und *D* heben und senken. Die Temperatur

1) Man bereitete den Salmiak in Aegypten durch Verbrennen des Kameelmistes, wobei derselbe als Brennstoff dient. In Europa stellte man zuerst Salmiak durch trockene Destillation der Oelkuchen und aus dem beim Brennen der Pechkohle sich bildenden Russ dar. Die erste Salmiakfabrik Deutschlands war die der Gebr. Gravenhorst in Braunschweig (1759).

er Sorgfalt zu regeln. Wenn der sublimirte Kuchen eine Dicke von 6 bis 8 Zollen erreicht hat, unterbricht man die Sublimation, entfernt die erhärtete Masse aus dem Kessel und befreit sie mittels eines Hobels von anhängenden Unreinigkeiten. Eine in den Sublimiröfen befindliche Trockenvorrichtung, welche mit Hilfe des Schiebers in die Vorrichtung A verschlossen werden kann, dient zum Trocknen des zu sublimirenden Salmiaks.

Wie geschieht das Sublimiren des Salmiaks auch in Töpfen oder in Glaskolben. Das sublimirende Salmiak wird mit 20 bis 30 Proc. seines Gewichtes gepulverter Thierkohle und das Gemisch in einer erhitzten Schale aus Thon oder aus Blei bis zur staubigen Consistenz erwärmt und dann in die Sublimirgefässe gebracht.

Im Handel vorkommende Salmiak ist entweder sublimirt oder krystallisirt. Er bildet meist meniskenähnliche Scheiben von 5 bis 50 k Gewicht, welche weiss und fettglänzend, klingend und aus faserigen und splitterigen Schichten gebildet. Gewöhnlich sind sie aus mehreren Schichten gebildet. Der meiste Salmiak kommt jetzt, wie man ihn krystallisiren gereinigt, in feinen Krystallen in den Handel.

Salmiak verwendet man beim Verzinnen und Verzinken des Kupfers, Eisens und Messings, beim Löthen. Ausserdem dient derselbe in der Zeugdruckerei, der Farbenfabrikation, zur Herstellung von Eisenkitt (1 Th. Salmiak, 2 Th. Schwefel und 50 Th. Eisenfeilspäne), von Salmiakgeist, Ammoncarbonat und anderen Ammoniakpräparaten.

Ammonsulfat, schwefelsaures Ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, findet sich in der Natur in kleiner Menge in dem Mineral Mascagnin, in grösserer Menge neben der Salpêtre in Mittelitalien. Von den in der Grossindustrie dargestellten Ammoniaksalzen hat das Sulfat gegenwärtig eine ganz überwiegende Bedeutung. Sein Verbrauch hat für verschiedene Zwecke gewaltig zugenommen. Man erhält es, wie S. 432 besprochen, durch

Fig. 392.

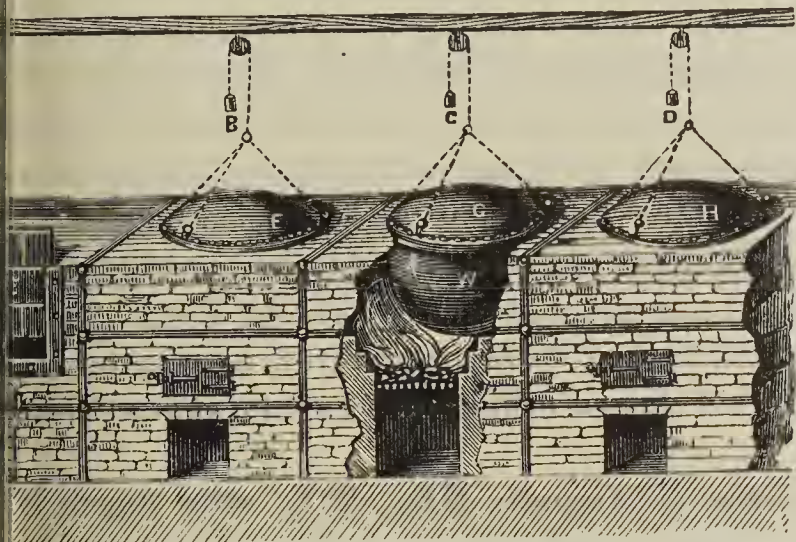
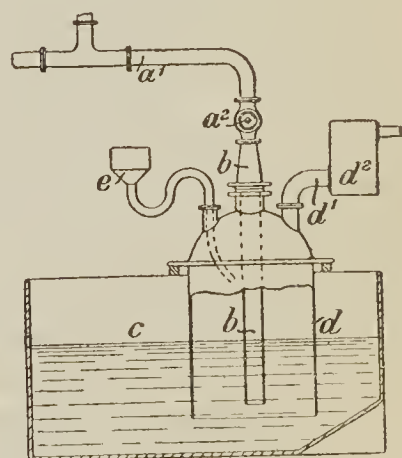


Fig. 393.



von Ammoniak und Ammoncarbonat in Schwefelsäure. Es wird z. B. das Ammoniak durch Rohr $a^1 b$ (Fig. 393) in die Säure im Sättigungskasten c geleitet. Da bei diesem Vorgange Gase, namentlich Schwefelwasserstoff, entweichen, ist innerhalb des Kastens c über dem Zuführungsrohr b eine unten offene Glocke d angeordnet, welche die Gase aufnimmt und durch ein Rohr d^1 und Apparat d^2 nach einem Kamin abführt. Statt nun gegen Ende der Sättigung das gebildete Salz durch einen Schöpfer oder Fortkratzen zu entfernen, soll man nach Sauer von der ausserhalb der Glocke im Kasten c sich befindenden Säure etwas durch einen Trichter e in die Glocke d geben, so dass diese noch ungesättigte Säure sich mit der innerhalb der Glocke befindenden Säure vermischt, bis die Sättigung der gesamten Säure erreicht ist. Wenn die Säure neutralisirt ist, so wird die Base in einen zweiten Apparat durch Rohr a^1 geleitet, nachdem Hahn a^2 geschlossen worden. Das Salz im Kasten c wird ausgeschöpft und die verbleibende Mutterlauge neue Säure gegeben. Hierauf kann nach Beendigung der Arbeit im zweiten Apparat die im ersten wieder aufgenommen werden und

dieser Wechsel sich beständig wiederholen (J. 1893). Die meist braungefärbten lassen sich durch Wiederauflösen, Filtriren der Lösung durch Thierkohle und siren reinigen, oder dadurch, dass man die Lösung bis zur Krystallisation bringt aus der Flüssigkeit während des Abdampfens sich abscheidenden Krystall krückt, abtropfen lässt und trocknet. Es findet ausgedehnte Anwendung in der fabrikation und als Düngemittel ¹⁾.

Das Ammoncarbonat des Handels ist ein Gemisch von Ammonbicarbonat und carbaminsaurem Ammoniak. Es wurde früher direct aus den Producten der Destillation der Knochen, jetzt aber durch Sublimiren eines Gemenges von Kreide (oder Baryumcarbonat) gewonnen. In die Sublimirgefässe bringt man ein Gemenge von 4 Th. Kreide, 4 Th. Ammonsulfat und leitet während der Sublimation Kohlensäure ein. Oder durch Zusammenführen von Ammoniak und Kohlensäure.

Das Ammoncarbonat bildet in frisch sublimirtem Zustande eine weisse krystalline durchscheinende Masse, die an der Luft unter Aufnahme von Wasser Ammoniak abgibt und oberflächlich in Ammonbicarbonat, $\text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_3$, übergeht; letzteres gibt sich als feines von weissem Krystallmehl zu erkennen. Seines stechenden Geruches wegen führt das saure Ammoniak den Namen Riechsalz. Das reine Ammoncarbonat wird in der Zucker- und Lebkuchenbäckerei zum Auftreiben des Teiges angewendet. Das Ammonbicarbonat scheidet in gesättigter Kochsalzlösung das Natrium als Natriumbicarbonat nieder; auf diese Reaction beruht das unter dem Namen Ammoniak soda process (s. d.) bekannte Verfahren der Darstellung von Soda aus Kochsalzlösung.

Zur Gewinnung des Ammoniumperchlorats geht man von der concentrirten löslichen und daher zu Reactionen mit doppelter Umsetzung besonders geeigneten Natriumperchloratlösung aus und behandelt die concentrirte Lösung dieses Salzes mit einer concentrirten Lösung eines in Wasser sehr leicht löslichen Ammoniumsalzes, worin Ammoniumperchlorat ausfällt. Zur Umsetzung mit Natriumperchlorat wird das Ammoniumnitrat verwendet, wodurch die Verunreinigung des ausfallenden Ammoniumperchlorats durch fremde Salze vermieden wird. Eine concentrirte Lösung von Ammoniumperchlorat wird mit Ammoniumnitrat oder mit einer stark concentrirten Ammoniumnitratlösung (75 bis 77 Th. Ammoniumnitrat auf 213 Th. Natriumperchlorat) behandelt. Durch diese Behandlung schlägt sich das Ammoniumperchlorat in Form von sehr feinen Kryställchen nieder, welche man mit Hilfe eines Centrifugalfilters oder anderer geeigneter Vorrichtungen auspresst. Hierauf wird das so erhaltene Perchlorat aus heissem Wasser umkrystallisirt (J. 1899).

Das Ammonnitrat, salpetersaures Ammon, $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$, wird durch Umsetzen von Ammonsulfat und Kaliumnitrat (oder Baryumnitrat) erhalten, wobei aus der Mischung zuerst Kaliumsulfat sich abscheidet und das in der Flüssigkeit bleibende Ammoniumnitrat durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der Lösung gewonnen wird. Man verwendet 17 Th. trockenes Natriumnitrat und 13 Th. Ammoniumsulfat in einer unter Luftverdünnung auf 200 bis 230° erhitzt. Ammoniumnitrat destillirt bei 210° (J. 1893, 386; 1898, 331.) Beim Auflösen in Wasser bewirkt es eine beträchtliche Temperaturabnahme (Gefriersalz). Beim Erhitzen zerfällt es in Stickstoff (Lachgas) und Wasser ($\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$). Neuerdings dient es vielfach zur Herstellung verschiedener Sprengstoffe.

1) Der Düngewerth der Ammoniaksalze ist nach Versuchen von Harz meist angenommen wird. Die meisten Pflanzen: Hirse, Gerste, Reis, Buchweizen, Klee, Erbsen gedeihen entschieden besser bei der Ammoniakdüngung als bei der mit Salpeter. Mais und Hafer verhielten sich umgekehrt. Weizen und Gerste stehen in der Mitte, der Weizen neigt mehr zum Ammoniak, die Gerste mehr zur Salpeternahrung hin (J. 1887, 1888). Deutschland führte im J. 1890 noch 29 000 t Ammonsulfat ein.

Herstellung von Ammoniumnitrit setzt man zu 1 bis 2 k Arsenig-
lrid 150 bis 200 cc eines Gemisches gleicher Raumtheile Wasser und 66proc.
ure, erwärmt, lässt, wenn rothe Dämpfe auftreten, weitere Antheile der Säure
inzutropfen und erhält so einen gleichmässigen, reichliche Mengen Stickoxyd
en Gasstrom. Diesen befreit man von mitgerissener Salpetersäure und leitet
n einen mit grob gepulvertem Ammoniumcarbonat gefüllten Cylinder; 200 g
es werden so in 24 bis 36 Stunden in Ammoniumnitrit verwandelt. Man
Reductionsproduct mit absolutem Alkohol auf, fällt die durch Eiswasser ge-
sung mit Aether, wäscht das ausgeschiedene Salz mit Aether, trocknet es
n mit Schwefelsäure und reinigt es dann durch nochmaliges Auflösen in Alkohol
n mit Aether (J. 1894).

Chlornatrium und Salinenwesen.

kommen. Das Kochsalz, Salz, Chlornatrium, NaCl, findet sich besonders
land in gewaltigen Mengen als Steinsalz (S. 450), ferner aufgelöst im
er und als Salzsoole.

Genhafte Steinsalzlager finden sich in den Tertiärgebilden der Karpathen bei Wieliczka,
Laczko, Stebnik u. s. w., in der südlichen Abdachung in der Marmaros (Szlatina,
und Sugutag) und in Siebenbürgen (Désakna, Torda, Parajd, Maros-Ujvar und
in der Kreideformation bei Cardona in der spanischen Provinz Catalonien; in den
bayerns, ferner in Salzburg, Steiermark und Tyrol sind die Salzlager von Berchtes-
hl, Hallein, Aussee, Hallstadt, Ischl u. s. w. In der Triasformation kommen wichtige
er im Teutoburger Walde, in Württemberg, in Sperenberg bei Berlin und Provinz

Beachtenswerth ist das gleichzeitige Vorkommen von Salz und Erdöl bei Peine
, in den Alpen, den Karpathen, im asiatischen Russland, in Syrien, Persien und am
in Afrika und Amerika. Oft findet sich das Steinsalz auch mit Thon oder Mergel
und bildet dann den Salzthon und das Haselgebirge. (Vgl. S. 450.)

Wasser, welches in die Tiefe dringt, löst Salz auf, führt es auf die Oberfläche und bildet
quellen, Salzsümpfe und Salzseen, aus denen durch allmähliche Verdampfung das
wieder abscheidet; damit steht auch das Vorkommen des Kochsalzes als Efflorescenz
Boden der Salzsteppen (Steppensalz, Wüstensalz, Erdsalz) in Zusammenhang. Be-
salzseen sind der Eltonsee in der Nähe der Wolga, das Todte Meer und der Salzsee in
Kochsalz findet sich ferner in den Polargegenden auf den Eisflächen in Körnern ab-
, wo es den Namen Rassol führt.

Kochsalz aus Meerwasser. Das Meerwasser der verschiedensten Gegenden
essentlich dieselben Bestandtheile, deren Menge durch den Untergrund des
durch die Verdünnung des Meerwassers an den Küsten und Mündungen der
rch Flusswasser u. s. w. bedingt wird. (Vgl. S. 357.)

Nachfolgende Tabelle gibt z. B. unter I die Analyse des Mittelmeerwassers zwischen
nd Frankreich (15. Mai 1870), II die des von Worthing, eine englische Meile von der
(Juli 1869), III desgleichen von 59° 34' nördl. Br. und 7° 18' westl. L., IV schliess-
durchschnittswerthe von 23 Analysen (Milligramm im Liter):

	I	II	III	IV
organischer Kohlenstoff	1,95	1,94	6,47	2,78
organischer Stickstoff	0,88	2,07	1,34	1,65
amoniak	0	0,02	0,22	0,06
Stickstoff als Nitrate und Nitrite .	0,26	0,05	0,30	0,33
Gesammtstickstoff	1,14	2,14	1,82	2,04
Chlor	21875	19962	20281	19756
Gesammttrückstand	42885	39460	40740	38987
Gränderliche Härte	41,6	57,0	56,6	39,1
Gesamthärte	620,0	813,4	711,2	637,6
Temperatur	—	18,1°	12,2°	—

Das in den verschiedenen Meeren aufgelöste Salz ist, wie folgt, gesetzt:

	Kaspisches Meer	Schwarzes Meer	Ostsee	Nordsee durchschnitl. von 7 Stellen	Mittel. Meer durchschnitl. von 3 Stellen	Atlant. Ocean durchschnitl. von 3 Stellen
Feste Salzmasse, Proc. . .	0,63	1,77	1,77	3,31	3,37	3,63
Die gelösten festen Bestandtheile enthalten in 100 Th.	Chlornatrium . . .	58,25	79,39	84,70	78,04	77,07
	Chlorkalium . . .	1,27	1,07	—	2,09	2,48
	Chlorcalcium . . .	—	—	—	0,20	—
	Chlormagnesium . .	10,00	7,38	9,73	8,81	8,76
	Bromnatrium und -Magnesium . .	—	0,03	—	0,28	0,49
	Calciumsulfat . . .	7,78	0,60	0,13	3,82	2,76
	Magnesiumsulfat . .	19,68	8,32	4,96	6,58	8,34
	Calcium- und Magnesiumcarbonat . .	3,02	3,21	0,48	0,18	0,10
	Stickstoffh. und bituminöse Substanzen	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—

Man erhält das Kochsalz aus dem Meerwasser in sogen. Salzgärten durch Verdunstung; mit Hilfe von Frost oder mit Hilfe von Brennstoff.

Meersalinen¹⁾ gibt es in Europa am Atlantischen Ocean (Frankreich, Portugal) nur bis zum 48° nördl. Breite, ferner wird Meersalzgewinnung an mehreren Meeren betrieben und in Südrussland (J. 1893, 394). Die in den Salzgärten gewonnene Mutterlauge wird auf Chlorkalium (vgl. S. 456), Glaubersalz und Magnesia verarbeitet, nach einem Verfahren, welches ursprünglich von Hermann in Schottland herrührt, in Frankreich von Balard eingeführt und von Usiglio und Morasso verbessert wurde. (J. 1865, 296.)

Bei der Meersaline Giraud in Südfrankreich z. B. sind nach G. L. Giraud Verdunstungsbehälter so angelegt, dass sie sich concentrisch um einen grossen, in der Mitte des Teiches befindlichen Behälter, die „Cuvette“ gruppieren, welche gleich die tiefste Stelle einnimmt. Dieser Teich von etwa 1250 ha Oberfläche hat von vorn herein eine für den Zweck einer Saline sehr günstige Beschaffenheit: einen thonigen Boden, der fast ganz wagrecht lag und nur eine schwache Neigung zur Mitte hin besass, so dass man ihn ohne alle Schwierigkeit durch niedrige Zäune in einzelne Behälter theilen und diese so ausdehnen konnte, dass das erste ein Sammelteich, dem „Étang de la Galère“, stammende Wasser sich nach der Mitte hin zu sammeln konnte, von den am Rande gelegenen Behältern in den ein wenig tieferen Mittelbehälter, die Cuvette, begibt. Hierbei concentrirt sich das anfangs 3,6° B. zeigende Meerwasser, lässt dabei von 16° B. ab erhebliche Mengen von Gyps fallen, welche nach 2 Jahren immer wieder entfernt werden müssen. Man regelt die Speisung der Cuvette durch eine grosse Pumpe so, dass die durch Verdunstung entstehende Soole, wenn sie in die Cuvette angekommen ist, schon 25° B. zeigt. Man kann rechnen, dass 1 c

1) J. 1881, 199; 1883, 290; 1889, 399; 1891, 344.

jetzt auf 102 l concentrirt hat und dass dieser Process, der im Mai anfängt, im Durchschnitte bei günstigem Wetter 150 Tage dauert. Mehr noch als durch die Windstille wird die Schnelligkeit der Verdampfung durch den Mistral (Wind) begünstigt, der dessen Herrschaft oft täglich 1 cm Wassertiefe verdunstet, d. h. auf 1500 ha im Wasser.

Der sogen. Cuvette fliesst die Soole von 25° B. durch einen Kanal nach den der Anlage gelegenen Aussalzbehältern oder Salzbeeten (tables salentes), um diese durch eine Pumpe gehoben werden. Diese Salzbeete sind auf einer geneigten Fläche angelegt, so dass jedes einzelne derselben für sich einen wagrechten Boden hat, immerhin aber ein ganz langsames Fliessen der Soole, welches zuerst in den höchst gelegenen Behälter eintritt, durch die ganze Reihe hindurch bewerkstelligt werden kann. Sie sind aus fest gewalztem und getrocknetem Thone 140 m lang und breit, 30 cm tief hergestellt. Die Ränder bilden eine Kante, welche an den nöthigen Stellen durchbrochen sind, um die Behälter mit der Soole in Verbindung zu setzen, unter Regelung mit einfachen Holzschützen. 4 Reihen dieser Salzbeete bedecken eine Oberfläche von 60 ha. Diese Anlage dient zur Concentration der Soole von 25 auf 27° B., was sich vollzieht, indem sie in einer Schicht von 1 cm Soole langsam durch die ganze Reihe der Behälter hindurchfliesst. Während der Soole fließt wird der Strom unterbrochen, weil da die Verdunstung zu unbedeutend ist. Bei 25° B. an beginnt die Ausscheidung von Kochsalz und bis 27° B. fällt dieses Salz erster Güte aus. Im Durchschnitte kann man bei guter Jahreszeit täglich auf die Bildung einer Schicht Salz von 1 mm Dicke rechnen, entsprechend einer Verdunstung von 6 bis 7 mm Wasser. Solches Salz erster Güte findet sich also zu Ende der Betriebszeit in allen Behältern dieser Reihe und zwar liefert 1 ha eine 30 bis 55 mm dicke Salzschicht im Gewichte von über 800 t, die 60 ha somit etwa 50 000 t Salz. Die Salzbeete erfordern zu ihrer Bedienung nur 2 Arbeiter, so dass das Salz, leicht herausgenommen wird, fast nichts kostet. Die Verdunstung auf den Salzbeeten dauert etwa 50 Tage und die Ernte des Salzes beginnt gewöhnlich Anfang April und dauert 4 bis 5 Wochen. Man lässt hierzu die Mutterlaugen, welche noch in den Behältern stehen, durch Tieferstellen der Schützen schnell nach dem Orte abfließen, zu welchem sie für weitere Verarbeitung weggepumpt werden. Die zurückbleibende Salzschicht wird von den Arbeitern in Haufen (gerbes, javelles) von 7 bis 8 t gehäuft, einige Tage abtropfen gelassen und dann diese auf den Salzhaufen (tas de sel, camelles) geladen. Diese sind durch Bohlen begrenzt, haben unten eine Breite von 1,8 m, eine senkrechte Seitenhöhe von 1,35 m und darüber aufsteigend eine Höhe von 6,15 m Pfeilhöhe, also im Ganzen 7,5 m Höhe. Da die Entleerung der Haufen und Aufschichtung des Salzes nur 40 Pfennig für 1 t kostet, so werden die Haufen nicht bedeckt, um den Regen abzuhalten, weil dies mehr kosten würde als der Verlust von 7 Proc. des Salzes im Jahre betragende Verlust durch Regenwasser, um so mehr, da durch auch noch die Güte des Salzes durch Auswaschen des Chlormagnesiums vermindert wird.

Mutterlauge von 27° B., von welcher aus 1 cbm Meerwasser 64 l bleiben, concentrirt in einem besonderen Systeme von wiederum 60 ha Flächenraum, aber mit kleineren Beeten als das vorige, durch Sonnenwärme bis auf 35° B. 15 ha Bodenfläche zur Concentration von 27° auf 28,5° wobei Salz 2. Güte fällt; 27 ha zur Concentration auf 31°, wobei Salz 3. Güte fällt; 10 ha zu der von 31° auf 32,5°, wobei man Salz 4. Güte bekommt. Wie die folgenden Analysen zeigen, wird dieses Salz immer ärmer an Chlornatrium und reicher an Magnesiumsulfat; es dient in anderen Salinen als Fabrik-, Vieh- und Düngemittel wird aber in Giraud weggeworfen und zu Ende der Betriebszeit in den Behältern selbst abgelöst. — Nach J. Naville hatte das Salz einer in der Nähe von Giraud gelegenen Saline (de Berre) folgende Zusammensetzung:

	1. Speisesalz Absatz von 25 bis 27° B.	2. Salz für die Fabriken von 27 bis 29° B.	3. Salz zum salzen (Pöke 29 bis 32,5°
CaSO ₄	1,115	0,621	0,440
MgSO ₄	0,221	0,506	0,612
KCl	—	Spur	0,122
MgCl ₂	0,100	0,377	1,300
Unlöslich	0,050	0,030	0,050
H ₂ O	1,400	4,201	5,758
NaCl	97,100	94,212	91,217
	99,986	99,947	99,499

Endlich dienen noch 7 ha zur Verdunstung von 32,5° auf 35° und hier setzen *Sels mixtes*, ein Gemenge von Chlornatrium mit beinahe seinem Aequivalente an Sulfat ab, welches in der Fabrik zur Verarbeitung kommt. Die jetzt noch bleibende wird in grosse, aus Cementbeton erbaute Behälter von 2 ha Oberfläche und 4 m Tiefe, wo sie über den Winter bleibt und dabei, wenn die Temperatur bis auf nahe +12° krystallisirtes Bittersalz absetzt. Sinkt die Temperatur unter 12°, so krystallisirt schliesslich mit aus; man lässt daher im strengen Winter eine Schicht süssen Wassers auflaufen, mit der Mutterlauge nicht mischt und dieselbe vor weiterer Abkühlung bewahrt. deren Grädigkeit durch das Auskrystallisiren des Magnesiumsulfates von 35° auf 33° kommt zur weiteren Verarbeitung in die Fabrik; von 1 cbm Meerwasser sind jetzt nur Lauge übrig geblieben.

Die von Balard angegebene, von Merle (J. 1868) und Pechiney (J. 1880) zur Verarbeitung der Laugen ist namentlich in Bezug auf die *Sels mixtes* vervollkommen. Man hält dieselben nicht so viel schwefelsaures Magnesium, als der Gleichung $2\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ entspricht, so wird Bittersalz, im entgegengesetzten Falle wird Krystallwasser gesetzt. Man löst das Gemisch zu einer Stärke von 30° B. auf, so weit diese Lösung der Entwässerung des Glaubersalzes schon fertig erhalten wird, und kühlt diese Flüssigkeit in einer Carré'schen Eismaschine auf 6° ab. Die Umsetzung der Lösung von Krystallwasser Magnesiumsulfat in eine Lösung von Chlormagnesium und in Glaubersalz, das sich in krystallisirtem, schlammigem Zustande ausscheidet, geht leicht in dem ersten Kasten vor. Das Glaubersalz wird ausgeschleudert und kommt dann zu der erwähnten Entwässerung. Nach dem Zusatz von 45 Proc. *Sels mixtes* und Erwärmen auf 80°, wobei wasserfreies Sulfat ausfällt. Diese Reaction vollzieht sich nur oberhalb einer Temperatur von 33°, weshalb die Lauge bis zuletzt nicht unter diesen Punkt gehen darf. Man schleudert den noch warmen Schlamm und wäscht mit etwas Wasser nach, worauf (immer noch bei einer Temperatur von 80°) ein Sulfat mit nur 4 Proc. Wasser und fast völlig frei von Magnesiumsalz erhalten wird. Die entstehende Lösung der *Sels mixtes* ist ja gerade die, welche man sonst machen würde, sie durch Abkühlung wieder wie oben in Glaubersalz und Chlormagnesium umzusetzen. Die ganze Operation der Entwässerung so gut wie gar nichts kostet. Ein Auflösungskessel von 2 m Durchmesser und 1,3 m Höhe und eine kleine Schleuder bilden den ganzen Apparat. Darstellung von täglich 13 t Sulfat.

Um aus den Mutterlaugen, welche während des Winters Bittersalz ausgeschieden haben, Chlorkalium als Carnallit auszuschcheiden, verdampft man die Mutterlauge in einem horizontalen Ofen mit zwei Flügelwellen bis zu dem Punkte, wo sie schon in der Hitze Salz absetzen beginnt. Sie zeigt dann 34° B., heiss (bei 80°) gemessen. Vor dem Eintritte in den Ofen wird die Lauge in Schlangenröhren durch heisse Carnallitlauge vorgewärmt. Andererseits wird die als Nebenproduct erhaltene Chlormagnesiumlösung in gewöhnlichen flachen Salzpfannen auf 40° B., heiss gemessen, ab und lässt dann beide Laugen gleichzeitig in einen kleinen Mischkessel laufen, so dass aber jedenfalls ein Ueberschuss von Chlormagnesium vorhanden ist. Das Gemisch wird unmittelbar durch eine Kreispumpe in einen grossen, etwa 1 m hohen Cylinder mit kegelförmig zulaufendem Boden gepumpt, in welchem sich noch in der Hitze eine erhebliche Menge von Chlornatrium und Magnesiumsulfat als *Sels mixtes* absetzt. Die Löslichkeit durch den Ueberschuss von Magnesiumchlorid selbst in der Hitze zu gering ist. Dieser Salzschlamm wird durch ein Brecherwerk aus dem kegelförmigen Boden herausgehoben, abtropfen gelassen und mit den *Sels mixtes* der Salzbeete verarbeitet. Der von Salzschlamm befreite heisse Lauge enthält noch alles Kalisalz, welches aber beim Erhitzen in Form von Carnallit herauskrystallisirt, wenn man die Lauge hintereinander durch Blechkästen fliessen lässt, in welchen kalte Mutterlauge aus dem Winterbehälter in die Röhren den entgegengesetzten Weg macht und dadurch zur Abdampfung in Porion'schen Röhren vorgewärmt wird. Das meiste Chlormagnesium bleibt in der Mutterlauge, die man

ampfen concentrirt und von Neuem zum Ausfällen des Kalisalzes gebraucht, zum
fortlaufen lässt.
entstehende Carnallit ist ein feiner Schlamm. Es genügt, ihn mit einer zu seiner
ungenügenden Menge Wasser zu verrühren, um ihn zu spalten, wobei das Chlor-
in Lösung geht und das Chlorkalium in fester Form zurückbleibt. Der rohe, 20 Proc.
altende Schlamm wird zuerst mit der bei der zweiten Operation entstehenden Lauge
dadurch theilweise zersetzt, so dass der Chlorkaliumgehalt des festen Rückstandes
kommt. Die dabei entstehende, natürlich an Kali ziemlich reiche Lauge dient
stihgen Eindampfen in dem Porion'schen Ofen von Neuem zum Füllen von Car-
s ihr eigener Kaligehalt nicht verloren geht. Der 40proc. Rückstand wird nun ein-
jetzt aber mit frischem Wasser verrührt und dadurch, je nach dem Verkaufszwecke,
2 Proc. Chlorkalium gebracht, während die entstehende Lauge zu der erwähnten
ne des rohen Carnallits dient. — Verarbeitung in Giraud:

Seewasser 3,6° B.

erdunstet, gibt Confervenfilz; bei 16° B. Gyps; bei 26 bis 27° B.:

Qualität 1 b) Mutterlauge allmählich auf 32,5° B. verdunstet, gibt:
auf

bis IV a Qualität, 2 b) Mutterlauge auf 35° B. verdunstet, gibt:
öst und ins Meer
lassen.

a) Sels mixtes werden auf
40° B. aufgelöst, Zusammen-
setzung corrigirt, auf — 6°
abgekühlt, zusammen mit
der Lösung 5 b geben:

ubersalz bei 80° ge- 4 b) Mutterlauge,
45 Proc. sels mixtes unreines Chlor-
7 b) gemengt, heiss magnesium, geht
bleudert, gibt: ins Meer zurück.

es 5 b) Lösung von
t sels mixtes, wie-
am der mit 3 a zu-
sammen abge-
kühlt.

3 b) Mutterlauge, kühlt sich im
Winter im Reservoir auf + 12°
ab und gibt

6 a) Bittersalz, theils
verkauft, theils zur
Correction von 3 a
benutzt

6 b) Mutterlauge von 33° B. (kalt),
vorgewärmt durch 7 b, dann im
Porion-Ofen auf 34° B. (heiss) ver-
dampft, gemischt mit MgCl₂-
Lösung von 8 b, die auf 40° B.
(heiss) verdampft ist, gibt noch
heiss:

7 a) Sels mixtes, werden
zugleich mit 3 a oder bei
4 a verwendet.

7 b) Mutterlauge, wird durch
die kalte Lauge 6 b in Röh-
ren abgekühlt, liefert:

8 a) Rohen Carnallit mit
20 Proc. KCl, verrührt
mit Lauge 10 b, gibt:

8 b) Mutterlauge, theils auf
40° B. verdampft und mit
6 b vermischt, theils ins Meer
zurück, theils auf Brom zu
verarbeiten.

9 a) Zwischenproduct
mit 40 Proc. KCl,
verrührt mit frischem
Wasser, gibt:

9 b) Lauge, enthaltend
viel MgCl₂ und wenig
KCl, wird mit 6 b im
Porion-Ofen verdampft.

10 a) Chlorkalium von
65 bis 82 Proc. zum
Verkauf.

10 b) Lauge, wird zum
Waschen von 8 a ver-
wendet.

ti (J. 1893) untersuchte Seesalz von Fochis (Griechenland), Italien, Odessa und

	Fochis	Italien	Odessa		Astrachan		
			I	II	I	II	III
. . . .	94,28	94,45	96,50	96,49	97,81	96,55	97,07
4 . . .	0,70	0,84	1,74	1,75	1,75	0,60	1,86
4 . . .	0,22	0,33	0,04	0,03	—	0,02	—
. . . .	0,54	0,76	0,05	0,09	0,03	0,19	0,39
. . . .	4,01	3,45	1,20	1,08	0,45	2,47	1,63
ilich . .	0,04	0,14	0,26	0,38	0,03	0,06	0,14

durch Frost lässt sich aus dem Meerwasser das Kochsalz gewinnen, da eine
Kochsalz bei einer Temperatur von einigen Graden unter dem Gefrierpunkte des
spaltet in fast reines gefrierendes Wasser und in eine flüssigbleibende, reich-
le.

at Hilfe von Brennstoff aus dem Meerwasser dargestellte Kochsalz wird in der
besonders zu Avranchin, in den sog. Laverien gewonnen. Man benutzt dort den
Sand an der Meeresküste, um das Seewasser mit dem darin enthaltenen Salze zu
as so erhaltene salzreiche Seewasser wird darauf abgedampft.

Zu Lymington an der Küste von Hampshire, so wie auf der Insel Wight wird Wasser durch natürliche Verdampfung etwa bis zu $\frac{1}{6}$ des ursprünglichen Volumens verdunstet und die erhaltene Soole in gewöhnlicher Art in Pfannen verdampft. An der Ostküste gestattet es der niedrige Preis der Steinkohlen, das Meerwasser durch unmittelbare Verdunstung auf Kochsalz zu benutzen, ohne es vorher durch Verdunstung zu concentriren.

Aus den Salzseen scheidet sich während der heissen Jahreszeit Salz mit grossen Mengen ab, dass es wie eine Kruste den Boden bedeckt. Der Eltonsee liefert jährlich auf diese Weise etwa 20 000 t Salz. Grosse Mengen Salz werden ferner am Lake in Utah gewonnen. —

Die Gewinnung des Steinsalzes geschieht bergmännisch. Die Zusammensetzung des Steinsalzes zeigt sich aus folgenden Analysen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Chlornatrium	90,23	99,85	99,93	91,78	98,14	99,93
Chlorkalium	—	—	—	—	Spur	0,02
Chlorcalcium	—	Spur	—	0,25	—	0,02
Chlormagnesium . . .	0,45	0,15	0,07	0,09	—	—
Calciumsulfat	0,72	—	—	1,19	1,86	—
Kaliumsulfat	1,35	—	—	1,35	—	—
Magnesiumsulfat . . .	0,61	—	—	1,21	—	—
Unlösliches	5,88	—	—	2,49	—	—

I. Steinsalz von Velicka in Galizien, II. weisses und III. gelbes Steinsalz von Bad Gaden, IV. von Hall in Tyrol, V. Knistersalz von Hallstadt, VI. Steinsalz von Sch...

Die Gewinnung des Kochsalzes aus den Soolen¹⁾. Die Soolquellen enthalten selten so viel Kochsalz, dass sie siedewürdig erscheinen; man ihren Salzgehalt erhöhen muss, was geschehen kann durch Auflösen (Steinsalz) oder durch Verminderung des Wassergehaltes ohne Anwendung von Salz. Die Anreicherung einer Soole durch Verminderung des Wassergehaltes geschieht durch Gradiren der Soole kann geschehen durch Frostkälte (Eisgradirung) oder durch Verdunsten (eigentliche Gradirung).

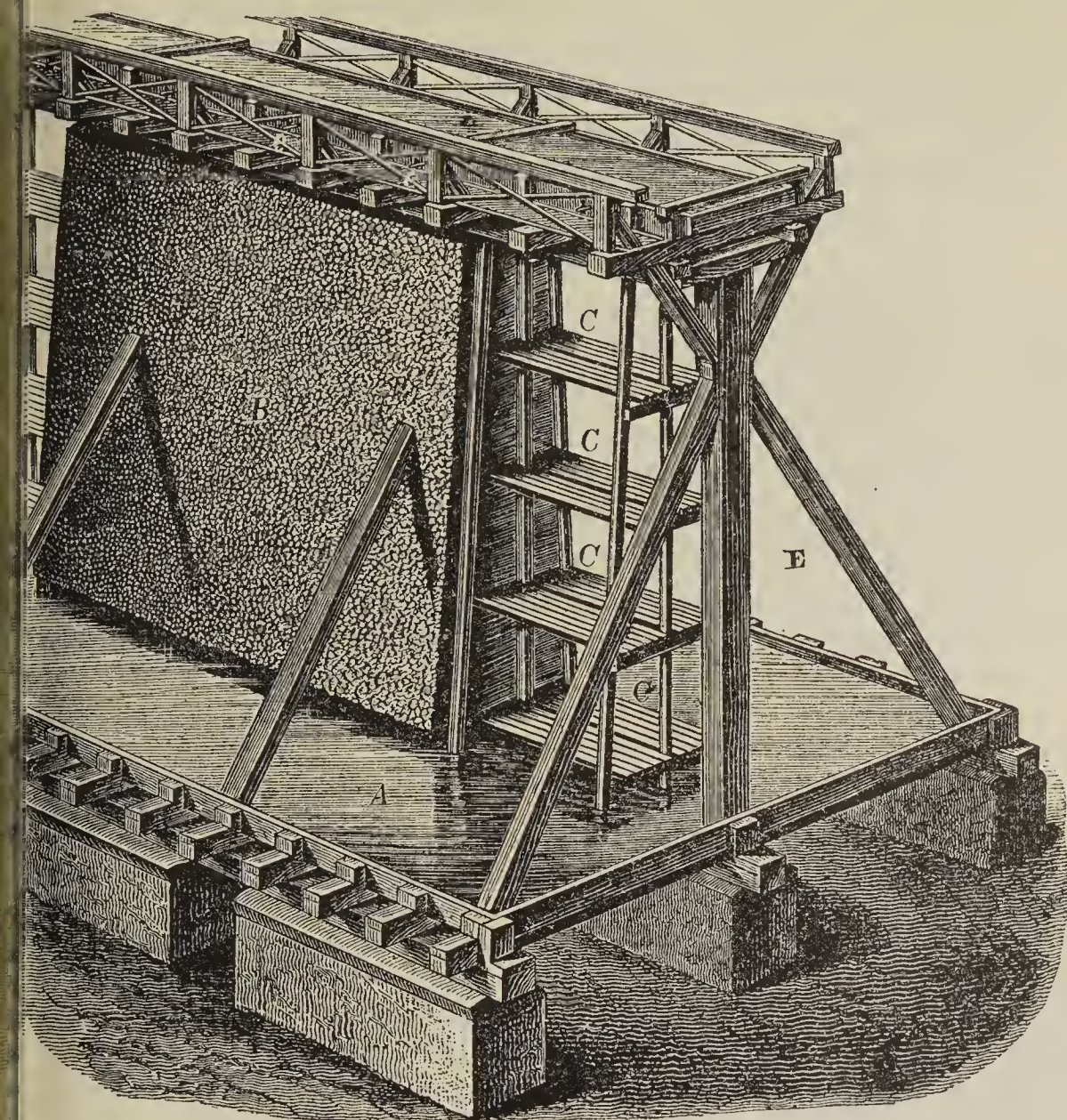
Die Gradirhäuser oder Leckwerke haben Dornwände, aus Balkengerüsten bestehend, deren Zwischenräume mit Dornen *B* (meist *Prunus spinosa*) ausgelegt sind. Die Gradirwand, deren Länge sich nach der Grösse der Saline richtet, steht mit ihrem Fuss auf einem aus Bohlen construirten wasserdichten Behälter *A* (dem Sumpfe), welcher die aus den Dornen herabrinne gradirte Soole aufzunehmen bestimmt ist. Der obere Theil der Gradirhäuser ist zuweilen mit einem Dache versehen, häufig auch nicht. Auf dem Gradiren der ganzen Länge nach der Tropfkasten oder Soolkasten, welcher mit Tropfenröhren versehen, aus welchen die Soole auf die Dornen läuft. Die sogenannte Geschwindigkeit ist eine Umstellungsvorrichtung, welche den Zweck hat, die Soole bei geänderter Richtung des Windes auf die entgegengesetzte Seite der Dornwände zu leiten. Man lässt die Soole von den Gradirwerken herabfallen. Die Soole kann durch das Gradiren bis zu 26 Procent angereichert werden, obgleich eine solche Lössigkeit auf wenigen Salinen erreicht wird.

Die Tröpfelgradirung ist auch ein Reinigungsprocess, indem ein Theil der unreinigungen auf den Dornen der Wände als Dornstein zurückbleibt. Dieser Dornstein besteht meist aus Gyps und auf dem ersten Soolfalle aus Calciumcarbonat, wenn die Soole ein Bicarbonat aufgelöst enthielt. Wenn nach einigen Jahren der Dornstein zu stark angewachsen ist, werden die Dornen herausgenommen und durch frische ersetzt werden. In den Sumpfen, in welche die gradirte Soole aufnehmen, setzt sich ein dicker Schlamm ab, Zunder oder Sint. Er besteht aus Gyps, Calciumcarbonat und Eisenoxydhydrat. Die Gradirung wird nicht mehr in der Thatzeit, seitdem die Bohrlöcher meist siedewürdige Soole liefern, fast nur noch in Baden verwendet, wo die Gradirwerke zur „Decoration“ dienen.

1) Aelter als die Gewinnung der gesättigten Salzsoole mit Hilfe von tiefen Bohrlöchern ist die Darstellung der gesättigten Soolen auf der Salzlagerstätte in den sogenannten Salzthöhlen oder Sulzenstücken. Das ältere Verfahren zum Auslaugen des steinsalzhaltigen Thones bestand darin, in den Salzthon eine Grube oder eine Cisterne auszugraben und diese mit Wasser auszufüllen. Nachdem das Wasser alles Salz aufgelöst hatte, wurde es ausgegossen und in Kesseln eingekocht. Das ausgelaugte Gebirge heisst Heidengebirge.

ieden der Soole. Man wendet meist Siedepfannen aus zusammen-
Eisenblechplatten an, von etwa 10 m Länge und 0,6 m Tiefe. Die Pfannen
nem Dampfmantel (Brodemfang) versehen, welcher oberhalb des Daches aus-

Fig. 394.

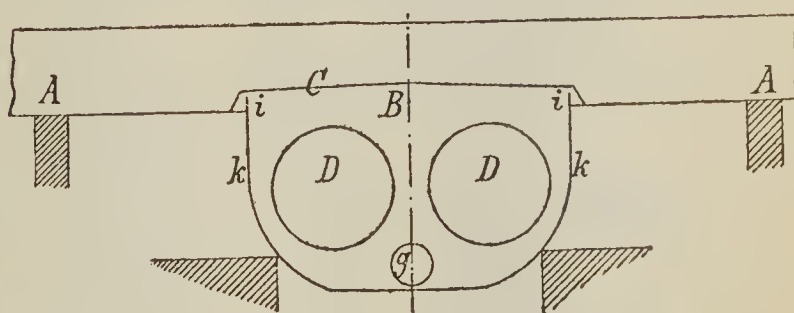


ld die Wasserdämpfe in die Luft führt. Die Soole, welche man in die Siede-
ngt, enthält 20 bis 26 Proc. Salz; die Pfannen werden damit bis zur Höhe
n angefüllt. Neuerdings
ie Pfannen vielfach mit
erung versehen. (Vgl.
78.)

H. Flaschendräger
die Salzsiedepfannen *A*
) ein Heizkessel *B* mit
k und einem oder mehreren
r Flammrohren *D* eingebaut
emselben eine Deckplatte *C*

abwärts gebogenen Seitenrändern angebracht, welche verhindert, dass die
unsten der Salzlösung an der Oberfläche sich bildenden und in der Pfanne
vernden Salzkörner in den Heizkessel gelangen. Durch eine derartige
; soll eine bessere Verdampfung und Ausnutzung des Brennstoffes ermög-
en. Der Heizkessel ist vorn und hinten wegen der directen Feuerung und

Fig. 395.



der Züge etwas kürzer als die Pfanne. Bei *i* bleibt am Heizkessel *B* zu jeder Seite eine Oeffnung, aus welcher die im Heizkessel unter geringem Druck hervorgerufene Soole ohne Wallung in die Pfanne übertritt, um frei zu verdampfen, wodurch grössere Salzkörner erzielen lassen; durch den Ablassstutzen *g* wird der Kessel entleert und gereinigt. (Vgl. J. 1887, 519; 1888, 414.)

Beim Sieden sondert sich Gyps und schwefelsaures Natrium theils ab, welcher abgenommen wird, theils als Absatz aus, welchen man mit einer Krüde abschafft. Sobald sich auf der Oberfläche der siedenden Soole eine Salzhaut gebildet hat, die die Gare erreicht und man schreitet zum Soggen des Salzes. Während des Soggens wird die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 50° erhalten. Die auf der Soole entstandene Salzhaut wird in kleinen Krystallen zum Boden gelassen, es bildet sich eine neue Haut u. s. f., bis sich endlich keine oder nur eine sehr schwache Salzhaut mehr bildet. Von nun an wird das gesoggte Salz ausgewirkt, d. h. mit Schaufeln (Soggen) herausgenommen und auf die über den Pfannen angebrachten schrägen Trichter oder in Körbe aus Weidegeflecht (Salzkörbe) gebracht. Nach dem Herausbringen bringt man das Salz in die Trockenkammer (Darrstube).

Das Verdampfungsverfahren von Piccard¹⁾, welches anfangs grosse Aufmerksamkeit erweckte, hat sich nur im Salzwerk zu Bex bewährt.

Besser scheint die Verdampfung im Vacuum zu sein. Nach S. Pickel sind die Apparate so verbunden, wie es in Zuckerfabriken üblich ist. Wie Fig. 396 enthält die mit Dampfzuleitung versehene Heizvorrichtung *B* stehende Röhren,

Fig. 396.

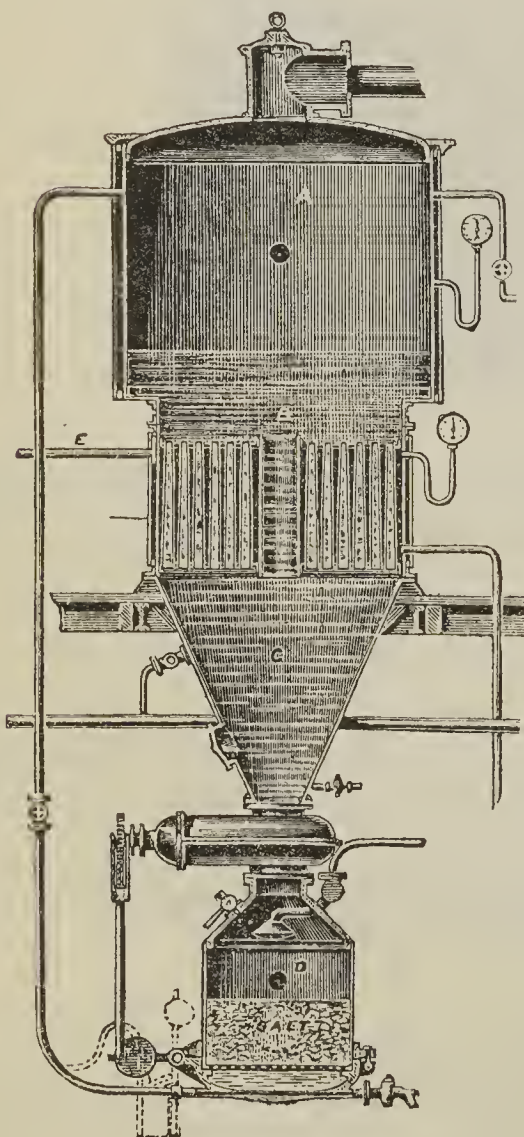
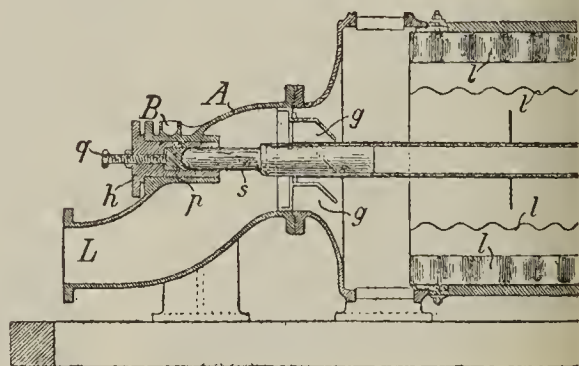


Fig. 397.



im Kegel *C* gesammelte Salz fällt nach Oeffnung des Schiebers in den Behälter *D*, um nach Aufhebung der Lauge entfernt zu werden (vgl. J. 1881, 349).

Der drehbare Trockenapparat in der Saline Schönebeck ist mit mittlerer Dampfzuführung versehen. Bei den nur mit heisswasserarbeitenden Apparaten (Fig. 397) ist an der Achse ein Stück *A* in der Verlängerung der Achse einstück angegossen, in welchem sich die genau abgemessene Hülse *h* zur Aufnahme des Spurnapfes *p*, in welchem sich der Stahlzapfen *s* der Achse dreht, befindet. Durch Drehung der Stellschraube *q* ist eine Verschiebung der Achse ermöglicht, wodurch ein gutes Abdichten des Apparates in den beiden

1) J. 1881, 202 u. 206; 1882, 289 u. 297; 1883, 300; 1887, 515; 1889, 399.

eln erreicht wird. Bei den mit Dampfheizung arbeitenden Apparaten ist Einrichtung nur mit der Veränderung getroffen, welche die Abführung asationswassers durch die verlängerte Mittelachse nothwendig macht. Um rängen Lage des Apparates ein Verstopfen des Luftleitungsrohres *L* durch des Trockengut zu verhüten, ist bei *g* ein Einsatz mit verstellbaren Blech- gebracht, deren Schrägstellung je nach der Neigung des Apparates zur en in der Weise gewählt wird, dass das niederfallende Trockengut in den rückfällt, während der zugeleitete heisse Wind ungehindert eintreten kann. Innern des Apparates angebrachten Wellblechstreifen *l* lassen das Trocken- glichst fein vertheiltem Zustande von sich abgleiten und durch den Luft- an und unterscheiden sich gerade hierdurch wesentlich von älteren Einrich- (1891).

enschaften. Kochsalz krystallisirt in farblosen Würfeln oder in einer Form, die e Würfelform zurückführen lässt. Nach der Grösse der Würfel unterscheidet man i- und feinkörniges Salz. Soll Salz von grobem Korne dargestellt werden, so muss nken der auf der Oberfläche der Soole sich ausscheidenden Krystalle durch Ruhig- se der Flüssigkeit verzögert werden. Das sogenannte Sonntagssalz, welches während es und der Feiertage, an denen nicht gesoggt wird, in den Pfannen sich abscheidet, rtiges grobkörniges Salz. — Vollkommen reines Kochsalz ist nicht hygroskopisch; öhnlichen Siedesalz sind es nur die Beimengungen von Chlormagnesium und Chlor- lche das Salz hygroskopisch machen. Beim Erhitzen des Kochsalzes bis zur Glüh- istert oder decrepitirt es, indem die zwischen den Lamellen der Krystalle ein- e Mutterlauge Wasserdämpfe entwickelt und die Krystalle zersprengt. 100 Th. m bei 12° 35,91 Th. Kochsalz. 1 *l* bei 15° gesättigter Kochsalzlösung von 1,207 spec. thält 318,4 g Chlornatrium. Um das Verhältniss des Kochsalzes zum Wasser in auszudrücken, braucht man den Ausdruck Löthigkeit oder Procentigkeit. eige Soole besteht in 100 Gewichtstheilen aus 15 Gewichtstheilen Kochsalz und 85 Th. ie Grädigkeit der Soole bezeichnet die Gewichtsmenge Wasser der Soole, welche neil Kochsalz enthält; so ist eine 15,6grädige Soole eine solche, in welcher 1 Gewichts- alz von 15,6 Gewichtstheilen Wasser in Lösung gehalten wird.

aturirung des Salzes. In Folge der seit dem 1. Januar 1868 im Deutschen enden Salzsteuer wird das nicht als Speisesalz dienende Salz durch die Verwaltung verunreinigt (denaturirt), damit es zu dem innerlichen Gebrauche untauglich werde e technischen Zwecken (Fabriksalz) oder als Viehsalz (Lecksalz) oder endlich ittel (Düngesalz) Anwendung finde.

endung. Ausser als Nahrungsmittel (ein Mensch von 75 k Gewicht enthält etwa alz und braucht jährlich 7 bis 8 k [J. 1899, 395]) dient das Kochsalz zur Bereitung es Chlors, des Salmiaks, in der Weissgerberei (zur Bereitung der Alaunbeize), in der Rothgerberei (beim Schwitzen der Häute), zur chlorirenden Röstung der Silbererze algamation und in dem Verfahren der Silbergewinnung von Augustin), zum Aus- Seife, zum Glasiren von Thongeschirren, zum Conserviren von Schiffsbauholz und hwellen, zum Einsalzen der Fische, des Fleisches, der Butter u. s. w.

weinsalz und Kochsalz (aus wässriger Lösung) wurden in Deutschland gewonnen:

jährlich bz. im Jahre	Steinsalz		Kochsalz	
	Menge 1000 t	Werth 1000 Mark	Menge 1000 t	Werth 1000 Mark
1850	12,3	418	230,9	16 415
1861/65	79,3	954	285,4	10 577
1866/70	122,2	995	291,7	8 640
1871/75	153,8	1295	376,9	10 338
1876/80	210,9	1424	421,0	11 252
1881	311,9	1961	457,0	12 303
1882	322,4	2108	459,5	12 423
1883	336,4	2090	468,8	12 617
1884	344,8	1940	464,9	12 312
1885	377,5	1955	461,3	11 751
1886	444,4	2151	479,5	11 788
1887	405,4	1862	484,1	11 434
1888	414,6	1816	496,4	10 663

Salzgewinnung seit 1. April 1889 (in t):

	Es wurden ferner gewonnen im Jahr (1. April bis 31. März)		
	1889	1893	1896
1. Steinsalz aller Art.			
Preussen	225 960	209 084	214 566
Bayern	777	708	898
Württemberg	154 717	176 939	207 397
Mecklenburg	—	—	—
Thüringen	18 938	16 404	19 956
Braunschweig	—	5 794	7 940
Anhalt	99 698	95 328	93 640
Deutsches Zollgebiet .	500 090	504 257	544 397
2. Siedesalz.			
Preussen	262 216	259 717	277 523
Bayern	41 097	42 870	41 021
Württemberg	45 232	40 916	46 116
Baden	28 703	28 369	28 793
Hessen	16 901	16 316	16 028
Mecklenburg	1 327	1 310	1 203
Thüringen	37 153	35 943	36 080
Braunschweig	5 206	4 733	6 924
Anhalt	—	16 577	16 952
Elsass-Lothringen	48 446	55 517	65 302
Deutsches Zollgebiet .	486 281	502 268	535 942
Verbrauch an Speisesalz	364 667	390 467	414 918

Abgabenfreie Verwendung von Salz seit 1. April 1889 (t):

Salzverwendung	1889	1893	1896
Zur Viehfütterung	100 727	114 156	113 851
Zur Düngung	3 131	3 488	3 195
In Soda- und Glaubersalzfabriken	166 450	205 845	233 736
In chemischen und Farbefabriken	29 796	43 891	63 961
Zur Seifen- und Kerzenfabrikation	7 780	8 818	9 794
In der Lederindustrie	16 705	21 904	23 991
In der Metallwaarenindustrie	15 119	21 281	26 974
In der Glas- und Thonwaarenindustrie	1 882	2 113	2 411
Sonstige Verwendung in der Technik u. s. w.	5 626	7 108	16 061
Zusammen	347 216	428 604	493 974

Zur Denaturirung des abgabenfrei verabfolgten Salzes wurde Mittel benutzt:

Salzhändler (auf Vorrath): 1/2 Proc. Thran; — 1/4 Proc. Eisenoxyd; — 1/4 Proc. russ oder Wermuthpulver; — 3/4 Proc. Mennige; — 1/4 Proc. Petroleum; — 2 Proc. Stmehl; — 1/4 Proc. Holzkohlenpulver; — 1 Proc. Seifenpulver.

Soda- und Glaubersalzfabriken: 1/4 Proc. Petroleum; — 1 bis 8,2 Proc. säure; — 5 Proc. Glaubersalz; — Ammoniaklauge; — 4 bis 5 Proc. calcinirte Soda; Aetzammoniak; — 2,56 Proc. saures Sulfat; — 3 Proc. Bisulfat; — Bicarbonat; Farbstoffmutterlauge; — 1/2 bis 2 Proc. Farbstofflösung; — Paraffinöl; — 3 Proc. A

Chemische Fabriken: 2 bis 5 Proc. Farbstoffe; — 2 und 6 Proc. Schwefel Petroleum; — Steinkohlenmehl; — Kienöl; — 10,3 Proc. Antimondoppelsalz; — Me

— Braunstein; — Paraffinöl; — 5 Proc. Kupferchlorid; — 1 Proc. Seifenpulver; — Russ; — 1 Proc. rauchende Salpetersäure; — 5 Proc. Anilinlauge; — 2 Proc. Salzsäure; — 1 Proc. Chlorkalk; — $\frac{1}{4}$ Proc. Quecksilbersublimat; — 5 Proc. Eisenoxyd; — schwefelwasserstofflösung; — Salmiak; — calcinirte Ammoniak soda; — 2 Proc. Lithoponweiss; — Natriumsulfat; — Kienruss; — 10 Proc. von der Indigocarminfabrikation; — 5 Proc. Schwefelsäureabbrände; — 10 Proc. calcinirte Soda; — schwefelsaures Ammoniak; — Kohlenoxyd; — 0,2 Proc. übermangansaures Kali; — 10 Proc. schwefelsaures Kupferoxyd; — gebleichte Glätte; — $\frac{1}{4}$ Proc. Ultramarin; — 2 Proc. Braunkohlenmehl; — 5 Proc. Glaubersalz; — 1 Proc. Zinkvitriol; — 4 Proc. Anilinsalz; — 5 Proc. Indigocarmin-Mutterlauge; — Salzte.

Indigocarminfabrikation, Oelraffinerien: $\frac{1}{4}$ Proc. Petroleum; — $\frac{1}{4}$ Proc. Kienöl; — 1 Proc. Kienruss; — 5 Proc. Palmöl; — 2 bis 5 Proc. calcinirte Soda; — Paraffinöl; — Terpentinöl; — Smalte; — 1 Proc. Braunstein; — $\frac{1}{2}$ Proc. Braunkohlenöl.

Glashütten und Glasfabriken: Mennige; — Erdöl; — Braunstein.

Gerbereien, Lederfabriken, Häutehändler und Pelzwerkfabrikanten: $\frac{1}{4}$ Proc. Petroleum; — Mennige; — 6 bis 30 Proc. Alaun; — Paraffinöl; — Kienöl; — Braunstein; — Kienruss; — 6 bis 30 Proc. Alaun; — Paraffinöl; — Kienöl; — Braunstein; — Seifenpulver; — Mineralöl; — Holzkohlenmehl; — $\frac{1}{4}$ Proc. Eisenoxyd und Wermuthpulver; — Braunkohlenmehl; — 4 bis 7 l Dampkökel; — 3 Proc. Darmlauge; — 3 Proc. Labsalzhaut; — 5 Proc. Glaubersalz; — $\frac{1}{2}$ Proc. Braunkohlenöl; — 4 Proc. Eisenvitriol; — calcinirte Soda.

Arbeiten der Metallbearbeitung: $\frac{1}{4}$ Proc. Petroleum; — Holzkohlenmehl; — schwefelsaures Bleioxyd; — 3 bis 5 Proc. Schwefelkiesabbrände; — Braunstein; — Kienruss; — 2 Proc. Braunkohlenmehl; — 4 Proc. Kupfervitriol; — $\frac{1}{2}$ Proc. Kienruss; — rauchende Salzsäure; — $\frac{1}{4}$ Proc. Eisenoxyd; — $\frac{1}{2}$ Proc. Thran; — 2 bis 5 Proc. Klauenpulver; — $\frac{1}{4}$ Proc. Paraffinöl; — Gyps.

Leinwand-, Ofenfabriken und Töpfereien: $\frac{3}{4}$ Proc. Mennige; — Steinkohlenstaub; — Petroleum; — Braunstein; — Holzkohlenmehl; — Braunkohlenmehl; — $\frac{1}{2}$ Proc. Eisenoxyd; — $\frac{1}{4}$ Proc. Eisenoxyd; — 1 Proc. Seifenpulver; — $\frac{1}{4}$ Proc. Kienruss; — 1 Proc. Russ; — Kienöl.

Leinwandfabriken: Petroleum.

Leinwandfabrikation: $\frac{1}{4}$ Proc. Petroleum; — $\frac{1}{2}$ Proc. Kienruss; — Braunkohlenkreosotöl. Textilindustrie: Petroleum; — Seifenpulver; — Paraffinöl; — Eisenvitriol; — Kienöl; — $\frac{1}{4}$ Proc. Eisenoxyd; — $\frac{1}{2}$ Proc. Thran; — $\frac{1}{10}$ Proc. Methylviolett; — Schwefelsäure; — Braunstein; — 2 Proc. Braunkohlenmehl; — Salzsäure; — 1 Proc. übermangansaures Kali (J. 1899, 398).

Kalisalze.

aus die meisten Kalisalze liefern die sog. **Abraumsalze**.

Die Bildung der Salzablagerungen erklärt sich durch sog. Salzbuchten. Das Kaspische Meer hat z. B. in seinem nördlichen Theil eine Bucht, den Kara Boghaz, welche mit dem Caspischen Meere von etwa 16 000 qkm in die Turkmenensteppe einschneidend, nur durch einen engen Kanal, welcher stellenweise nicht mehr als 200 m breit und 1 m tief ist, mit dem Caspischen Meere in Verbindung steht. Durch diesen Kanal strömt nun seit Jahrtausenden Wasser mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 6 km in der Stunde. Durch die trockenen Ufer werden die einströmenden Wasser mit solcher Schnelligkeit verdunstet, dass sich das enthaltene Salz in fester Form absetzt. Die natürliche Folge dieses Processes ist nun, dass die Hauptwassermasse des Kaspischen Meeres, welcher an ihrer südlichen und südöstlichen Ufer neue Mengen süßen Wassers durch die Ströme zugeführt werden, in ihrem Salzgehalt immer mehr entsalzt wird, während in den Kara Boghaz das ausgeschiedene Salz, nach Baer auf täglich 350 000 t schätzt, ein regelmässiges Salzlager bildet. Würde der Kanal, welcher die Verbindung mit dem Kaspischen Meere bildet, geschlossen und die Salzablagerungen der Kara Boghaz stehende Mutterlaugenmasse, welche schon jetzt von den Uferbewohnern als Bitter Brunnen — Adji Koussar — bezeichnet werden, ebenfalls abgepumpt und Krystallisiren gebracht, so entstände dort eine mit unseren norddeutschen Salzlager übereinstimmende Bildung. Alle normal gebildeten Salzlager müssen aber nicht nur die oberen Salze, sondern auch die unteren (Kali-Magnesia-Verbindungen u. dgl.) beinhalten. Wenn diese oberen Salze fehlen, wurde die Bildung des Lagers entweder vorzeitig unterbrochen oder durch spätere Hebungen oder Ueberfluthungen wurden die leichter löslichen Salze wieder fortgespült.

Die zur Bildung des Stassfurter Salzlagers¹⁾ erforderliche Zeit 15 000 Jahre berechnet. Durch die Verdunstung von Meerwasser während der wärmeren Zeit schied sich hier eine 7 bis 8 cm dicke Schicht Chlornatrium ab, in der kälteren dagegen aus dem frisch zufließenden Salzwasser eine mehrere mm starke Schicht CaSO_4 , gleichsam als Jahresring. Als der weitere Zufluss von Meerwasser aufhörte, auch die Kali- und Magnesiumsalze aus der angesammelten Mutterlauge auszukristallisieren. An Stelle der Anhydritschnüre treten im Steinsalze zunächst solche von Polyhalit auf, etwa 60 m mächtige Steinsalzschiefer die Polyhalitregion genannt wird. In der folgenden Ablagerung, der Kieseritregion, wurde das noch vorherrschende Steinsalz in Kieserit und Carnallit verunreinigt; letzteres Salz tritt immer mehr hervor, bis das Steinsalz schließlich in ein bauwürdiges Carnallitlager übergeht. Der Carnallit bildet in der Mächtigkeit von etwa 25 m das Hängende des ganzen Salzlagers; derselbe ist aber mit Steinsalz und Kieserit derart durchwachsen, dass die Schicht aus durchschnittlich 55 Proc. Carnallit, 17 Proc. Kieserit und 2 Proc. Anhydrit mit Thon besteht. Ausserdem Carnallit Boracit in Knollen eingelagert, welcher durch Ausklauben besonders gewonnen wird. Dann folgt eine etwa 8 m mächtige Salzthonschicht, welche wesentlich aus Calciumcarbonat und Thon besteht. Darüber liegt eine 40 bis 90 m mächtige Anhydritschicht und schließlich Buntsandstein. Nur an wenigen Stellen ist zwischen letzteren beiden eine bis 120 m mächtige Schicht von jüngerem Steinsalz mit nur wenigen Polyhalitjahresringen eingelagert. Durch die von Südost nach Nordwest gehende Erhebung wurde das Becken in zwei Theile getheilt, worauf durch eindringendes Wasser die Salze theils gelöst, theils ausgeschieden wurden. Der Kainit bildete sich aus Carnallit und Kieserit unter Einwirkung einer chlorwasserhaltigen Gypslösung, indem die Schwefelsäure durch die im Kainit ausgeprägte stabilisations- und Bildungskraft zur Ausscheidung gebracht wurde, während sich das aus Carnallit herrührende und zur Kainitbildung nicht erforderliche Magnesiumchlorid mit dem durch Wechselzersetzung gebildeten Calciumchlorid zu Tachhydrit vereinigte.

Nach Precht (J. 1899) kann man die durch Einwirkung von Wasser herbeiführenden Zersetzungen der ursprünglichen Kalisalzablagerung in folgende drei Perioden einteilen: 1. Die Periode der Carnallitzersetzung. Diese begann bereits unmittelbar nach der Ablagerung der Carnallit- und Kieseritsalze, sobald ein Theil des Salzlagers durch Erhebungen blossgelegt und den atmosphärischen Niederschlägen ausgesetzt war. In dieser Periode ist vorzugsweise aus dem Carnallit ein Gemisch von Sylvin und Kieserit, das Hartsalz, gebildet worden. — 2. Die zweite Periode umfasst den Zeitraum von der Ablagerung des Salzthones und Anhydrits bis zum Beginn der Ablagerung des Buntsandsteins. In diesen Perioden fanden umfangreiche secundäre Bildungen von Carnallit statt, die in dem jüngeren Steinsalzlager eingebettet liegen. Die Bildung von Kalisalzen ist in derselben oder in ähnlicher Weise zu erklären wie die Bildung des jüngerer Steinsalzes. — 3. Die dritte Periode umfasst die späteren secundären Bildungen, die theilweise jedoch vorzugsweise nach der Ablagerung des Buntsandsteines stattfanden. Das Haupterzeugniss dieser Periode ist Kainit, und daher kann dieser Zeitabschnitt als die Kainitbildung bezeichnet werden. — Die Salze secundärer Salzbildungen werden sowohl auf ursprünglicher als auch auf veränderter Lagerstätte gefunden. In letzterem Falle sind sie vollständig wieder auskristallisiert worden, während im ersteren Falle durch die Einwirkung von Wasser nur die leicht löslichen Salze gelöst wurden und die schwer löslichen entweder in unvollständiger Zusammensetzung oder in Folge von Wechselzersetzen in veränderter Zusammensetzung

1) In Stassfurt wurde 1839 ein Bohrloch angesetzt, welches 1843 in einer Tiefe von 330 m die oberste Schicht des Salzgebirges erreichte. Obgleich die Soole statt des gewöhnlichen Natriums viel Chlormagnesium und Kali enthielt, so wurden doch von der preussischen Regierung in Stassfurt 1852 2 Schächte angehauen und in 5 Jahren auf 330 m bis in das Steinsalzlager gebracht, nachdem von 256 bis 280 m die Kali- und Magnesiumsalze durchörtert waren. Die anhaltische Regierung sah sich durch die auf preussischer Seite erzielten Aufschlüsse auf ihrem Gebiete in der Nähe von Stassfurt ebenfalls einen Tiefbau auf Steinsalz einzuführen. Nach Aufhebung des Salzmonopols im J. 1868 wurden gegründet das Salzbergwerk Stassfurt bei Stassfurt, die consolidirten Alkaliwerke bei Westeregeln (Douglasshall) und das Salzwerk Ludwig II. bei Stassfurt (Riebeck-Schacht). Mitte der siebziger Jahre traten die ersten beiden Werke in Förderung, während das Salzbergwerk Ludwig II. später in Betrieb kam. Es folgten: Kalibergwerk Aschersleben (Schmidtmanshall), Kalibergwerk Vienenburg (Hercynia), das in Roschwitz bei Bernburg (Solvayshall) u. a. — Vgl. F. Precht: Die Steinsalzwasserwerke bei Stassfurt, 2. Aufl. Halle 1875; H. Precht: Die Salzwerke bei Stassfurt und Umgegend (Stassfurt 1889); C. Ochsenius, Die Bildung der Steinsalze und ihrer Mutterlaugensalze, Halle 1877; E. Pfeiffer, Handbuch der Kali-Industrie, Leipzig 1887.

er Lagerstätte zurückblieben. Die Salze der ersten und dritten Bildungsperiode vorzugsweise auf ursprünglicher Lagerstätte, während die secundären Salze der Bildungsperiode ausschliesslich auf veränderter Lagerstätte zu suchen sind.

ursprüngliche Bildungen sind anzusehen: Steinsalz (NaCl), Anhydrit (CaSO_4), $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), Kieserit ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Carnallit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), Boracit ($2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} \cdot \text{MgCl}_2$) und Douglasit ($\text{K}_2\text{FeCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Erfließt an feuchter Luft, ist in Wasser leicht löslich und bildet sich nur aus kaliumhaltigen Chlormagnesiumlösung, welche mindestens 26 Proc. Chlor enthält. Kieserit ist amorph und durchscheinend, wird an der Luft durch Wasser trübe und geht in Bittersalz über. Von späteren Bildungen: Sylvinit (KCl), Tachhydrit ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{MgCl}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), Langit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), Reichhardt ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), Glauberit (Na_2SO_4), Astrakanit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) und besonders Kainit. Im Zustande ist er vollkommen weiss und der Formel $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt; als bergmännisch gewonnenes Product, welches im gewöhnlichen Zustande als werthvolles Düngesalz Absatz findet, ist derselbe stets mit Gyps verwachsen, so dass er aus etwa 24 Proc. Kaliumsulfat, 16,5 Proc. Magnesiumsulfat, 13 Proc. Chlormagnesium, 14 Proc. Wasser, 31 Proc. Chlornatrium und 1 Proc. Gyps und Thon besteht.

Kalisalzbergbau Deutschlands begann 1861 mit der Förderung von 2293 t. Die nachfolgende Zusammenstellung des Verkaufssyndicats ergibt, stieg die Förderung bis 1865 auf durchschnittlich 56 680 t u. s. f.

	Carnallit	Kainit einschliessl. Hartsalz und Schönit	Sylvinit	Steinsalz	Kieserit	Boracit
1865	56 680	—	—	44 260	50	2
1870	184 921	9 171	—	58 889	654	17
1875	431 852	18 925	—	63 722	19	18
1880	641 975	55 423	—	96 904	494	76
1885	827 779	205 020	—	207 249	8 578	149
1890	805 057	325 002	12 493	237 719	11 032	154
1895	796 911	637 419	50 812	292 795	4 656	169
	856 223	833 025	90 389	277 883	2 841	194
	851 272	1 012 185	84 104	288 035	2 619	184
	990 998	1 120 616	94 270	291 591	2 444	252
	1 317 947	1 063 195	100 653	310 377	2 066	155

ausgezogen sind also bis Ende 1899 etwa 34 Millionen t Kalisalze gefördert. Kainit und Sylvinit werden grösstentheils direct der Landwirthschaft zugeführt, Carnallit aber zu Chlor- und Soda verarbeitet (vgl. J. 1899, 391):

	Carnallit (und Kieserit)			Kainit und Sylvinit (einschl. Hartsalz und Schönit)		
	Landwirthschaftliche Verwendung		Verarbeitung auf concentrirte Salze	Landwirthschaftliche Verwendung		Verarbeitung auf concentrirte Salze
	Deutschland	Ausland		Deutschland	Ausland	
1885	14 445		821 912	39 687	124 225	41 107
1890	31 694		784 399	116 788	115 321	105 386
1895	51 029	2648	747 031	387 737	176 150	124 345
	56 541	3963	798 559	557 526	245 059	120 828
	58 544	5157	790 190	668 340	295 765	132 185
	60 793	7188	925 461	722 115	334 110	158 660
	58 677	4611	1 256 729	717 637	314 869	131 342

Die Herstellung von Chlorkalium¹⁾ beruht wesentlich auf der Fällung dieses Salzes aus einer heiss gesättigten Carnallitlösung während der, wobei Chlormagnesium in Lösung bleibt.

Nachdem das in Stücken von verschiedener Grösse angelieferte Rohsalz in Steinbrecher oder Mühlen zerkleinert ist, gelangt dasselbe durch Hebewerke (oder in hochstehende Lösekessel von etwa 12 cbm Inhalt, in denen sich eine sich vorzugsweise Chlormagnesium enthaltende Salzlösung befindet. Bei gleichzeitiger Strömung von gespanntem Wasserdampfe wird Chlorkalium und Chlormagnesium während Steinsalz und Kieserit ungelöst bleiben. Die erhaltene heisse Lösung spec. Gew. lässt man in besonderen Gefässen von den schwebenden Bestandtheilen (Kieserit und Thonschlamm) klären und alsdann in eiserne Krystallisirkasternen, in denen bei der in 2 bis 3 Tagen erfolgten Abkühlung ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium auskrystallisirt. In einigen Fabriken wird die heisse Lösung mit Wasser verdünnt, wodurch die Ausscheidung des Chlornatriums vermehrt wird, eine Krystallisation von fast reinem Chlorkalium erzielt wird. Um das in der Lauge noch vorhandene Chlorkalium zu gewinnen, wird dieselbe auf eine Concentration eingedampft, dass das Chlorkalium in Form von künstlichem Carnallit vollständig auskrystallisirt und nur 1 Proc. in Lösung bleibt. Der künstliche Carnallit wird in heissem Wasser gelöst und beim Erkalten eine zweite Krystallisation von Chlorkalium gewonnen. Das von beiden Krystallisationen erhaltene Chlorkalium wird mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur von Chlormagnesium und Chlornatrium gereinigt, in Calciniröfen oder auf durch Dampf erwärmte Trommeln getrocknet (neuerdings besonders Thelen's Apparat S. 473) und dadurch fertig gestellt. Die Mutterlauge von der zweiten Krystallisation und die von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlormagnesium bestehende Waschlauge werden zum Lösen des Rohsalzes verwendet.

Während früher das Eindampfen der Mutterlaugen meistens in offenen Kesseln mit 2 oder 3 Flammrohren vorgenommen wurde, ist man jetzt allgemein zur concentrischen sich gestaltenden Vacuumverdampfung übergegangen; Construction und Einrichtung der Vacuumkörper entsprechen ganz den in der Zuckerindustrie üblichen (vgl. Abth. Zucker).

Von dem im Rohsalze vorhandenen Chlorkalium werden etwa 75 bis 85 Proc. während der Krystallisation als Verlust im Löserückstand, in der Endlauge und in dem beim Carnallitlösung sich abscheidenden Schlamm auftritt. Der Gehalt des Absatzschlammes an Chlorkalium ist je nach der Beschaffenheit des Rohsalzes sehr verschieden und kann manchmal bedeutend sein, so dass derselbe in einigen Fabriken calcinirt und als Düngesalz verwendet wird. Beträgt der Verlust in der Lauge 20 Proc., so sind zur Darstellung von 100 k 80proc. Chlorkalium 625 k 16proc. Rohsalz erforderlich. Zur täglichen Verarbeitung von 50 t Rohsalz rechnet man auf einen Inhalt der Krystallisirgefässe von 350 cbm; demnach würden bei einer täglichen Verarbeitung von 3500 t ein Inhalt der Krystallisirgefässe von 24500 cbm erforderlich sein.

Nach E. Jünger (J. 1899) werden die Kalirohsalze, insbesondere die chloarmen sog. Sylvinit (Gemenge aus Chlorkalium und Chlornatrium) und Hartsalze aus Chlorkalium, Chlornatrium, Magnesiumsulfat und Spuren von Magnesiumchlorid nach genügender Zerkleinerung mit Mutterlange erhitzt, die Lauge wird abgezogen und mög-

1) In Stassfurt wurde die erste Chlorkaliumfabrik von A. Frank im J. 1861 gegründet, der sich dann bald darauf eine zweite Anlage von Vorster & Grüneberg anschloss. Die Zahl der Fabriken stieg in Folge der für Chlorkalium erzielten hohen Preise sehr rasch, waren bereits 18 Fabriken vorhanden, wodurch aber eine Ueberproduction an Chlorkalium beigesteuert wurde. Nachdem die erste Krisis überwunden war, nahm die Verarbeitung den gleichen Schritt mit der bereits angegebenen Förderung, und bald zählten Stassfurt, Isernhagen und Umgegend 33 Fabriken, von denen dann mehrere im Laufe der Zeit in andere Hände übergingen, oder unter Bildung von Actiengesellschaften vereinigt wurden.

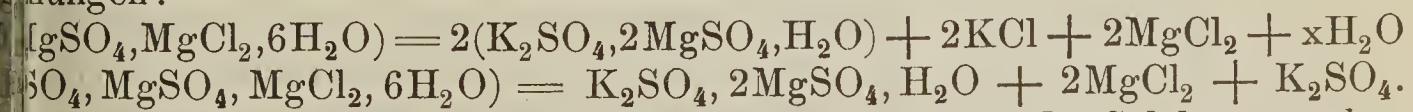
en gekühlt. Das ausgefallene Salzgemenge wird von der Mutterlauge getrennt und dem Trocknen das fertige Product.

Nebenproducte in der Chlorkaliumfabrikation werden aus dem Löse-
Kieserit und Glaubersalz gewonnen. Die Gewinnung des ersteren geschieht
einfachsten Weise, indem man das im Löserückstand vorhandene Chlornatrium löst, wobei
Kieserit zerfällt und sich als feiner Schlamm abscheidet, welcher letzterer durch
Wasser nach einigen Stunden erhärtet, und in geformten 25 k schweren Blöcken
erhältlich kommt. Aus einem Theil des Kieserits wird an Ort und Stelle durch Lösen und
ein reines Bittersalz dargestellt.

Glaubersalzfabrikation, welche nur im Winter betrieben wird, beruht auf der
Lösung bei einer unter 0° liegenden Temperatur eintretenden wechselseitigen Um-
setzung von Chlornatrium mit Magnesiumsulfat, zu welchem Zwecke der Gesamtrückstand in
eine, die gewonnene concentrirte Lauge nach erfolgter Klärung in hochstehenden,
Holz hergestellten Kühlschiffen der Winterkälte ausgesetzt wird. Die Krystallisation
bei dieser Kälte in einer Nacht beendet. Es werden auf diese Weise jährlich etwa 10 000 t
erhalten. Nach Einführung von Eismaschinen könnten erheblich grössere Mengen
erhalten werden.

Umsetzung von Chlorkalium in Kaliumsulfat durch Glaubersalz,
versucht wurde, hat sich im Grossen
praktisch erwiesen, weil die beiden Sulfate der Alkalien zu grosse Neigung
haben, miteinander zu einem Doppelsalze zu verbinden. Dagegen stellt man
aus grossen Mengen Kaliumsulfat aus dem Chlorkalium mit Hilfe von Schwefel-
säure. Dies geschieht genau in derselben Weise, wie die Umwandlung des Stein-
sulfats bei dem Leblancsodaprocess und in denselben Apparaten und Oefen,
gleichzeitige Salzsäuregewinnung (S. 463).

Mit 1). Borsche und Brünjes behandeln den Kainit mit einer kalt ge-
sättigten Kainitlösung bei 80°; beim Erkalten krystallisirt Kaliummagnesiumsulfat.
Hake verwenden in entsprechender Weise eine concentrirte Lösung von
Kaliummagnesium, und nach Precht wird der Kainit mit Wasser oder Salz-
säure unter Druck auf 120 bis 150° erhitzt. Dadurch werden 3 t grob zerkleinerter
Kainit etwa 30 Minuten zersetzt, wobei das Kaliummagnesiumsulfat in ein äusserst
feinmehl, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 \cdot H_2O$, übergeführt wird. Zum Aufschliessen dient
eine Chlornatrium gesättigte Salzlösung, welche auch andere im Kainit vorkommende
Salze auflösen kann. Die Menge derselben wird so gewählt, dass das Chlornatrium
neue Doppelsalze ungelöst bleiben, Chlorkalium und Chlormagnesium dagegen in
Lösung gehen. Die Zersetzung verläuft je nach Natur dieser Salzlösung nach folgenden
Gleichungen:



In der ersten Gleichung verläuft die Umsetzung, wenn die Salzlösung neben
Kalium, Kaliummagnesiumsulfat und Chlormagnesium enthält, nach der zweiten
Gleichung, wenn sie aus einer gesättigten Chlorkaliumlösung besteht. Die Erfahrung
aus dem wässrigen Betriebe lehrt, dass das neue Doppelsalze aus der Zersetzungs-
lauge ausfällt, dass diese beim Erkalten nur Chlorkalium auskrystallisiren
kann, nicht mehr als 2,4 Proc. Magnesiumsulfat enthält. Mit kaltem Wasser zer-
setzt man Schönit und Bittersalz. Aus einer heissen, wässrigen Lösung krystallisirt
Schönit, indem der Ueberschuss an Magnesiumsulfat gelöst bleibt. Nimmt
man zur Lösung eine Chlorkaliumlösung, so findet eine Umsetzung in Schönit und Chlor-
kalium statt. Das gewonnene Kaliummagnesiumsulfat mit 50 Proc. Kaliumsulfat

Die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall arbeiten nach dem Verfahren von
Borsche und Brünjes, die Stassfurter Chemische Fabrik Actien-Gesellschaft nach dem von
Hake, und das Salzbergwerk Neu-Stassfurt nach dem Patente von H. Precht.

und 3 Proc. Chlor hat in der Landwirthschaft ein gutes Absatzgebiet zu verhältnissmässig hohen Preisen gefunden. Ferner werden seit einigen Jahren grosse Mengen Magnesiumsulfat mittels Chlorkalium in wässriger Lösung zu Kaliumcarbonat verarbeitet.

Bei der Verarbeitung der S. 451 genannten Mengen Rohsalze wurden gehalten (in t):

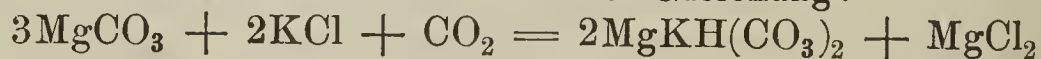
	Kaliumchlorid 80proc.	Kaliumsulfat 90proc.	Calcinirtes Kalium- magnesium- sulfat 48proc.	Krystall- sirtes Kalium- magnesium- sulfat 40proc.	Kali- düngesalze
1886 bis 1890	127 710	9 249	9 564	614	13 029
1891 „ 1895	138 001	15 891	11 370	1035	17 947
1896	155 805	13 889	4 622	1051	19 253
1897	158 863	15 403	7 415	922	23 042
1898	174 380	17 781	10 535	914	24 284
1899	180 672	24 656	8 459	579	70 916

Die Ausfuhr von Chlorkalium betrug 1899 101 045 t im Werthe von 14½ Millionen Mark. Meyerhoffer (J. 1897 u. 1898) will die Kalisalze durch Schmelzen aufarbeiten. Der Erfolg ist noch nicht bekannt.

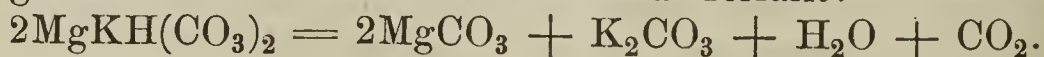
Zur Verwerthung der in grossen Mengen auftretenden Chlormagnesiumsalze dampft man einen kleinen Theil ein und bringt das geschmolzene Chlormagnesium in eine Lösung. Ein Theil wird auf Chlor verarbeitet (s. d.), aus einem grösseren Theile werden vorwiegend die Laugen in die Flüsse die in demselben vorhandenen 0,2 Proc. Brom gewonnen.

Kaliumcarbonat. Zur Ueberführung von Chlorkalium und kohlensaurem Kalium in Potasche sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden. Bei der Bildung des Leblanc'schen Sodabildungsprocesses wurde von H. Grignard (1861) zuerst zur Potaschedarstellung angewendet. Das Schmelzen des Kaliumsulfats mit Kalk und Kohle wird genau so wie bei dem Sodaprocess ausgeführt, doch muss besonders eine hohe Temperatur zu vermeiden. Das Auslaugen, das Schmelzen, Carbonisiren und Eindampfen der Laugen, das Abscheiden von etwa unzerlegtem Kaliumsulfat bei dem Abdampfen und das Calciniren des Endproductes geschieht wie bei der Soda (S. 473). Bei stickstoffreicher Reductionskohle wird beim Potascheschmelzen Ferrocyankalium erzeugt. Dasselbe scheidet sich beim Eindampfen der carbonatigen Lauge auf 50° B. mit dem in den Laugen noch enthaltenen unzersetzten Kalium ab und kann aus diesem durch Auslaugen mit heissem Wasser ausgezogen werden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren verwandelt das Product in schöne Handelswaare, von welcher etwa 1 Proc. der erzeugten Potasche gewonnen wird.

R. Engel versetzte eine Lösung von Chlorkalium mit kohlensaurem Magnesium und sättigte dieselbe mit Kohlensäure. Nach der Gleichung:



scheidet sich die Doppelverbindung von Magnesium-Kaliumbicarbonat aus. Die Chlormagnesiumlauge getrennt, wird dieser Niederschlag für sich oder mit Wasser gewaschen, wobei er in Magnesiumcarbonat und Kaliumcarbonat zerfällt:

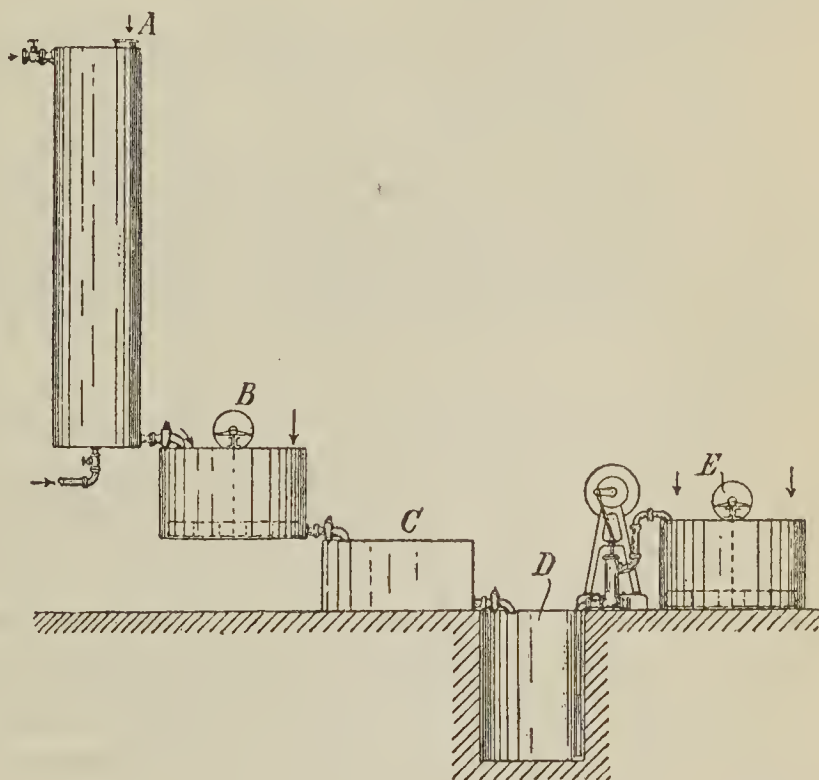


Das kohlensaure Kalium wird mit Wasser ausgelaugt, kohlensaures Magnesium und Kohlensäure gehen in den Process zurück (J. 1881, 228; 1887, 520).

H. Precht hat dieses Verfahren wesentlich verbessert. Man reinigt das Kaliumsalz $\text{MgKH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vor der Zersetzung entweder durch Behandlung mittelst

theilhafter durch Behandlung mittels einer Lösung von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser. Die letztere Flüssigkeit hat den Vortheil, dass dieselbe bei Zusatz zu Wasser das Doppelsalz nicht zersetzt. Die zu verwendenden Lösungen von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser stellt man aus Magnesia oder Magnesiahydrat oder Magnesiumcarbonat durch Behandeln mit überschüssiger Kohlensäure bei gewöhnlichem oder höherem Druck in dem cylindrischen Behälter *A* her. In einem mit Rührwerk versehenen Behälter *B* wird dann das zu verwendende Doppelsalz mit der in *A* hergestellten Lauge oder auch mit überschüssiger Kohlensäure zusammengerührt. Verwendet man eine Magnesiumcarbonatlösung, so erhält man bei einer derartigen Behandlung des Doppelsalzes keine oder nur eine sehr geringe Zerlegung. Statt dessen tritt eine Zerlegung statt und man erhält leicht lösliche Salze mit nur 0,2 bis 0,3 Proc. unzerlegten Salzen. Durch Filtration der Nutsche *C* trennt man das leichte Doppelsalz von der schwereren, welche letztere in einem Tieffass gesammelt wird. Diese lässt sich gut nutzbar machen, indem dieselbe in einen zweiten, ebenfalls mit Rührwerk versehenen Behälter *E* überführt wird, wo sie mit Chlorkalium gesättigt wird. Man lässt dann Magnesia oder Magnesiahydrat oder Magnesiumcarbonat darin

Fig. 398.



zum Auswaschen aus dieser Mischung durch Behandlung mittels Kohlensäure das Doppelsalz in lösliches Kaliummagnesiumcarbonat zu gewinnen. Auf diese Weise wird nicht nur das Doppelsalz ausgewaschen, sondern auch das in Lösung vorhandene Magnesiumcarbonat vollkommen ausgenutzt (J. 1891, 348 u. 577).

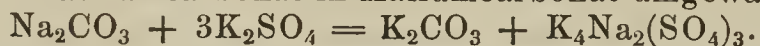
In Neustassfurt wird die Zerlegung des Doppelsalzes in lösliches Kaliumcarbonat und kohlensaure Magnesia in Druckapparaten bei 140° bewirkt, wobei die freie Kohlensäure durch ein Sicherheitsventil bei 5 Atm. Ueberdruck aus dem Zerleggefäß austritt. Da die Spannkraft des Wasserdampfes der Kaliumcarbonatlösung bei 140° etwa 1,5 Atm. Ueberdruck beträgt, so ist die Lösung nicht bis zum Sieden erhitzt und es wird in Folge dessen fast reine Kohlensäure mit geringer Vermischung von Wasserdampf erhalten. — Nach genanntem Verfahren werden in Neustassfurt grosse Mengen Potasche hergestellt, welche sich durch grosse Reinheit, vor allem durch Natronfreiheit gegenüber der Leblanc-Potasche auszeichnet.

Die Darstellung von kohlensaurem Kalium nach dem gewöhnlichen Ammoniakprocess (s. Soda) ist bisher noch nicht gelungen, haben bis jetzt keinen Erfolg.

Die Darstellung von Kaliumcarbonat wird nach G. Borsche und F. Brünjes durch die Lösung eines Magnesiumsalzes, welche Magnesia oder kohlensaure Magnesia schwebend in einer Lösung von Kohlensäure und Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak eingeleitet, worauf sich das Ammonium-Magnesiumcarbonat, alle in Lösung befindliche Magnesia enthaltend, in kurzer Zeit ausscheidet. Dieses Ammonium-Magnesiumcarbonat wird ungefähr mit der gleichen Menge von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali gemischt, wobei ein Ueberschuss von Chlorkalium vortheilhaft wirkt, und mit Wasser versetzt, um genannte Salze in Lösung zu bringen. Die Mischung wird Kohlensäure oder Kohlensäure und Ammoniak geleitet, wodurch die Lösung in Kalium-Magnesiumcarbonat, die allerdings auch ohne Einleiten von Kohlensäure und Ammoniak vor sich geht, befördert wird. Das Kalium-Magnesiumcarbonat wird in bekannter

Weise durch Digeriren desselben mit Wasser in Kaliumcarbonat und Magnesium, welches in den Process zurückkehrt, zerlegt. — Das Verfahren hat im Grossbetriebe Schwierigkeiten gezeigt und wird z. Z. nicht ausgeführt.

Behandelt man nach Dupré eine Natriumcarbonatlösung mit einem Ueberschusse Kaliumsulfat, so kann das Natriumcarbonat in Kaliumcarbonat umgewandelt werden:



(Vgl. J. 1890, 403; 1891, 349.) Auch dieses Verfahren ist nicht eingeführt.

Zur Gewinnung der Kalisalze aus dem Meerwasser, namentlich aus dem Wasser des Mittelländischen Meeres, werden die letzten Mutterlaugen abgedampft, concentrirt und mit Chlormagnesium versetzt, so dass Calciumcarbonat krystallisirt (S. 442).

Die Gewinnung von Kalisalzen aus Feldspath ist zur Zeit von keiner grossen Bedeutung (J. 1882, 319).

Kalisalze aus Pflanzenaschen. Die beim Verbrennen von Pflanzen theilen verbleibende Asche besteht aus Carbonaten, Sulfaten, Phosphaten, Chlor- und Fluorverbindungen des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums. Während die am Meeresstrande und im Meere selbst wachsenden Pflanzen kalireich enthalten, sind die Binnenpflanzen besonders kalireich. — Für die Industrie von Kalisalzen ist die Bedeutung.

Melassepotasche. Da die Alkalisalze der Rübe in den Saft übergehen und sich nach der Abscheidung des grössten Theiles des Zuckers in der Melasse concentriren, suchte Varnhagen (1840) den Zucker der Melasse durch Ueberföhren in Alkohol zu verwandeln und nach dem Abdestilliren desselben den Rückstand, die Schlempe, zu trocknen und den Rückstand zu glühen. Das durch Wasser verdünnte Melasse wird angesäuert, der Gährung überlassen und abdestillirt (s. Spiritus). Die Säure der Schlempe wird durch Calciumcarbonat neutralisirt, dann in offenen Kesseln oder flachen Pfannen abgedampft. Die zur Verdampfung der Schlempe dienende Einrichtung besteht aus dem Heizofen und einer etwa 20 m langen Pfanne. Diese letztere ist in zwei Abtheilungen getheilt, die eigentliche Abdampfung und der etwa 6 m lange Calcinirofen. Neuerdings wird die Schlempe auch in Dampfapparaten eingedampft, dann in Oefen geglüht. Die erhaltene schwarze Melasse hat z. B. folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV ¹⁾
Wasser	6,43	1,99	5,61	2,72
Kohle	1,16	1,73	4,69	—
In Wasser unlösl.	14,48	7,13	8,21	5,23
Schwefelsaures Kalium	1,85	18,20	18,11	4,30
Chlorkalium	6,12	11,21	9,84	12,27
Kohlensaures Kalium	58,83	46,01	40,37	55,33
Kohlensaures Natrium	10,22	12,16	10,95	19,47

Bei diesem Verfahren gehen alle organischen Stoffe der Melasse, insbesondere die stickstoffhaltigen Bestandtheile verloren. Vincent hat diese Stoffe verwendet, indem er die Abdampfungsproducte der Melassenschlempe in eisernen Retorten der trockenen Destillation unterwirft in ähnlicher Weise, wie es mit dem Holz bei der Bereitung von Essigsäure, Alkohol, Aceton, Kreosot u. s. w. geschieht. Die wässrige Flüssigkeit, welche neben kleinen Mengen Theer in Kühlapparaten sich verdichtet, enthält Ammoniak in Form von Ammoniumsulfhydrat und Cyanammonium, ferner Methylsulfuret, Methylalkohol, namhafte Mengen Trimethylamin und endlich eine Anzahl von Gliedern der Reihe der einbasischen Fettsäuren (von der Ameisensäure an bis zur Amylcarbonsäure). Die Gase, im Mittel aus 46 Proc. Kohlensäure, 12 Proc. Kohlenoxyd, 34 Proc. Wasserstoff und 8 Proc. Grubengas bestehend, werden zum Leucht- und Heizzwecken verwendet. In der Fabrik von Tilloy, Delaunay in Courrières stellte man eine Zeit lang täglich aus dem Condensationswasser 1600 k Kaliumsulfat, 100 k Methylalkohol und 1800 k rohe Trimethylaminsalze dar. Trockenem Chlorwasserstoff

1) Vgl. J. 1893, 389.

Trimethylamin Chlormethyl und Ammoniak: $N(CH_3)_3 + 4HCl = 3CH_3Cl + NH_4Cl$.
 ren hat weiter keine Verbreitung gefunden. —
 Durch Auslaugen der schwarzen Massen erhaltenen Lösungen concentrirt man in einer
 Pfanne (1) bis 40° B. bei Siedhitze und mässigt das Feuer dann so weit, dass die Lauge
 weiss bleibt. Nach 3- bis 4stündigem Stehen hebert man die heisse und klare Lauge
 in die Krystallisirpfanne. In der Verdampfpfanne (1) scheidet sich während des 3- bis 4stün-
 digen ein krystallinischer, schwerer Schlamm ab, welcher der Hauptsache nach aus
 Kalium besteht. Es genügt, ein Entfernen desselben aus der Pfanne wöchentlich
 vorzunehmen, nur muss dafür gesorgt werden, dass der Schlamm nicht festbrennt.
 Das Salz in der Pfanne, so bringt man es in einen kleinen viereckigen, schmiedeisernen
 Kasten, dessen Siebboden grobe Sackleinwand befestigt ist; dicht über dem Boden hat der
 Kasten einen Hahn. In diesem Kasten wird das ausgeschlagene schwefelsaure Kalium so lange
 mit Wasser gewaschen, bis die durch den Hahn abzulassende Lauge nur noch 10° oder
 13° B. stark ist. Die erhaltenen Waschlaugen kommen in die Verdampfpfanne (1)
 und werden mit frischer Lauge aus den Lösegefässen zusammen verdampft.
 In Krystallisationspfannen bleibt die Lauge, bis sie sich auf 29° oder höchstens 27°
 B. abkühlt. Bei dieser Temperatur hat sich der grösste Theil des Chlorkaliums bereits
 abgeschieden. Sobald die Temperatur der Lauge bis auf 29° gesunken ist, hebert
 man die Mutterlauge in einen Brunnen ab, aus welchem sie nach der Verdampfpfanne (2), oder
 in die hochstehenden Vorrathsgefässe gehoben wird. — Das auskrystallisirte Chlor-
 kalium bringt man in der Krystallisationspfanne auf einen Haufen, überbraust es einmal mit
 Wasser und bringt es dann in einen als Filter dienenden eisernen Kasten, welcher am
 Boden einen Hahn versehen ist. In diesem Kasten wird das Chlorkalium so lange mit kaltem
 Wasser gewaschen, bis eine scharf getrocknete Probe höchstens 1 Proc. kohlensaures Kalium ent-
 hält. Das Waschwasser kommt in die Verdampfpfanne (1).
 In der Pfanne (2) wird die fast von Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium befreite Lauge
 concentrirt. Diese Pfanne erfordert sehr viel Aufsicht, weil sich hier ein grosser
 Theil der Soda abscheidet. Wird nun in der Zeit, in welcher die Abscheidung stattfindet, nicht
 der Boden mit einem scharfen Meissel der Boden der Pfanne frei gehalten, so ist in kurzer Zeit
 der Siebboden durchgebrannt. Es muss jedoch so stark gefeuert werden, dass die Lauge in
 der Pfanne erhalten bleibt, bis sie anfängt, den Concentrationsgrad von 50° B. zu übersteigen.
 Sobald diese Stärke erreicht, so entfernt man das Feuer oder lässt es direct in den Rauchkanal gehen.
 Nach dem Abheben der Lauge während 1 Stunde der Ruhe, in welcher Zeit sich ein grosser Theil
 der Soda am Boden setzt. Dann wird die heisse klare Lauge in eine Pfanne (2a) gehebert, deren
 Boden etwa 50 cm tiefer steht, als die Unterkante der Verdampfpfanne (2). In 2a bleibt die
 Lauge, bis sie sich auf 50° abgekühlt hat, dann wird sie in die Krystallisirpfanne ab-
 gegeben. In dieser Krystallisationspfanne scheidet sich ein Doppelsalz von kohlensaurem
 Kalium in grossen Krystallen ab. In der Pfanne (2a) scheidet sich ein Gemenge von
 kohlensaurem Kalium und Chlorkalium ab, welches nach der Concentrationspfanne (1) gegeben
 und in der frischen Lauge gelöst wird. Die nach dem Abhebern in der Concentrations-
 pfanne gebliebene Soda wird nach einer auf ebener Erde stehenden Pfanne geschafft; in der-
 selben befindet sich ein eingelegter Siebboden aus gelochtem Blech, welcher mit grober Sack-
 leinwand überspannt ist. Vor dem Hahn befindet sich ein kleiner schmiedeiserner Kasten von
 10 Liter Inhalt. In nächster Nähe dieser Pfanne ist eine andere ebenso grosse Pfanne ein-
 gerichtet und mit einer Feuerung versehen. In derselben wird Sodalösung von 32 bis 34° B.
 gehalten und möglichst heiss gehalten.
 Nach dem Abheben der Soda aus der Concentrationspfanne (2) in die kleine Waschpfanne gebracht,
 wenn sie zerbrechlich ist und etwaige Klumpen zerdrückt sind, wird möglichst schnell die heisse,
 32 bis 34° B. starke Sodalösung darauf gegeben und mittels eiserner Schaufeln umgestochen;
 die bildenden Klumpen werden sofort zerkleinert. Nach kurzer Zeit bläht sich die Masse
 auf und muss das Umstechen noch mehr beschleunigt werden. Wird hier die Mischung auch
 eine Zeit lang ohne schnelle Bewegung gelassen, so wird sie steinhart und lässt sich nicht
 umstechen, sondern muss mit Meisseln zerbrochen und noch einmal in schwacher Lauge
 gewaschen werden. Arbeitet man aber richtig, so erhält man eine fast weisse, körnige und lockere
 Masse, die sich nun leicht weiter auswaschen lässt. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt,
 bis der dem Ablasshahn ablaufende Lauge höchstens 38° B. anzeigt. Die Waschlaugen
 kommen in die Verdampfpfanne (2). Die gewaschene Soda wird nach dem Abtropfen auf einen
 Kasten gebracht und hier noch einmal mit Sodalaugelauge abgespritzt.
 In Krystallisationspfannen verbleibt die Lauge thunlichst lange, damit sie sich mög-
 lichst abkühlen kann. Nach dem Abkühlen wird die Mutterlauge in einen Brunnen ge-
 hoben, aus welchem sie nach der Concentrationspfanne (3) gehoben wird. In dieser Pfanne wird
 die Lauge auf 52 bis 57° B. concentrirt, je nachdem man 80proc. oder 90- bis 95proc. Potasche

gewinnen will. Da sich auch während des Concentrirens noch Soda abscheidet, so muss das Feuern häufig mit einem scharfen Meissel der Boden der Pfanne bearbeitet werden, um das Anbrennen zu verhindern. Hat die Lauge die gewünschte Stärke erhalten, so übt sie etwa 1 Stunde der Ruhe und hebert sie dann klar in den Calcinirofen. Die in Pfanne geschiedene Soda kommt nach Pfanne (2). Beide Pfannen müssen nach dem jedesmal leeren gründlich gereinigt und namentlich muss etwa angebrannte Soda durch Klopfen mit kleinen scharfen Hammer daraus entfernt werden. Das in den Krystallisationspfanne krystallisirte Doppelsalz wird in der von Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium Lauge gelöst, aus welcher sich dann beim Sieden die Soda zum grössten Theil abscheidet.

Der Calcinirofen muss so stark gefeuert werden, dass er helle Rothglühheiss wird, jedoch darf von einer vorhergehenden Operation herrührende Potasche noch nicht in die Schmelze übergegangen sein. Sollte dieser letzte Punkt eintreten, so öffnet man die Ofen Thür und die Arbeitsöffnung und wartet, bis die Schmelze erstarrt ist. Dann lässt man einen Hahn an der Concentrationspfanne (3) angeschraubten Hahn vermittle eines Trichterrohres eine 52 bez. 57° B. concentrirte Lauge in einem dünnen Strahle in den Ofen laufen. Sobald genügend Lauge sich in dem Ofen befindet, wird der Hahn geschlossen und nun so lange bis die Masse anfängt, dickbreiig zu werden. Dann muss der Arbeiter mit einem langen Eisenstange die sich bildende Decke von Zeit zu Zeit zerschlagen und die sich abscheidende Potasche, der Feuerbrücke gegenüber liegenden Seite schieben. — Nachdem der Ofeninhalt umgeworfen ist, schiebt der Arbeiter denselben bis auf etwa 300 k nach der, der Feuerbrücke gegenüber liegenden Wand. Die 300 k breitet er mittels des Meissels flach auseinander und zerbricht die etwa entstandene Stücke klein. Die Masse muss fleissig bearbeitet werden und dabei gleichzeitig stets für eine gleichmässig sich steigernde Hitze zu sorgen. Die Asche muss fortwährend umgeworfen werden, ohne zu schmelzen. Ist dieser Punkt erreicht, so zieht man mittels einer eisernen Kanne die Potasche durch das Arbeitsloch in einen kleinen Wagen.

Bisweilen gelingt es gleich beim ersten Calciniren, eine weisse Handelswaare zu erhalten. Dies ist der Fall, wenn die rohe Schlempekohlenasche bereits so stark geglüht wurde, dass alle organischen Stoffe vollständig zerstört waren. Da solche Aschen aber nicht häufig vorkommen, so muss das erste Product noch raffinirt werden, zu welchem Zwecke man dasselbe in eisernen Gefässen von etwa 5 cbm Fassungsraum in Wasser bis auf 52 bis 54° B. löst, 24 Stunden Ruhe überlässt und dann die klare Lauge in die Concentrationspfanne für raffinirte Asche giebt. Während der zwei Ruhetage scheiden sich neben zu viel eingetragener Asche etwas Chlorkalium, schwefelsaures Kalium, kohlensaurer Kalk, Eisenoxyd und sonstige in Wasser unlösliche Stoffe herrührend von der Herdsohle, ab. Diesen Schlamm behandelt man mit kaltem Wasser, worin sich das kohlensaure Kalium leicht löst. So lange wie die kalten Lösungen noch 15 bis 20° B. sind, werden sie bei der Raffinirung verarbeitet, dann aber kocht man den Schlamm ab und lässt den Dampf aus und benutzt diese schwachen Laugen zum Lösen der rohen Schlempekohlenasche.

Die raffinirte Lauge wird bis 54° B. concentrirt, dann in den Calcinirofen gelassen und ebenso behandelt, wie angegeben ist. Nachdem diese raffinirte Asche in einem staubfreien Gefäss in der Nähe des Ofens 10 bis 12 Stunden auf einem flachen Haufen gelegen hat, wird sie warm in die Fässer verpackt. Man darf sie nicht vollständig sich abkühlen lassen, weil sie leicht zu viel Wasser anziehen und beim Verpacken zusammenballen würde. (Vgl. J. 1894.)

Nach Locoge & Cp. (J. 1894) unterwirft man die Rübenpotasche der Auslaugung mit Hilfe einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat, so dass man nur Laugen abzieht, welche wenigstens 41 bis 42° Bé. zeigen. Hierzu lässt sich der übliche Shank'sche Auslaugapparat mit Vortheil anwenden, und ebenso können für diesen Zweck auch die in Kaliraffinirung gebräuchlichen Filter geeignete Benutzung finden. Wenn man zur Auslaugung eine gesättigte Kaliumsulfatlösung anwendet, so löst die letztere nur Alkalicarbonate und Chlorkalium, während stärker diese Lauge wird, desto geringer wird das Lösungsvermögen derselben für Kaliumsulfat, welches dementsprechend nach und nach ausfällt; hat die Lauge eine Stärke von etwa 42° Bé. erreicht, so wird sie nur noch äusserst unerhebliche Mengen Kaliumsulfat enthalten. Die hierfür geeignetste Temperatur liegt bei 25 bis 30°.

Kalisalze aus Seealgen oder Tangen als Nebenproduct der Bromgewinnung.

Das ältere Verfahren wird ausgeübt in Frankreich an den Küsten der Bretagne, Basse-Normandie, in Schottland und Irland. Die Fabrikation der Kalisalze beginnt mit der Einäscherung der Tange, wodurch eine halbverglaste Masse entsteht, welche man in der Bretagne Varech oder Vraic, in England und Schottland Kelp nennt. Man unterscheidet zwischen dem getrockneten Tang oder die Treibalgen und den geschnittenen Tang oder die Schnittalgen. Die geschnittene Tang (*Fucus serratus* und *F. nodosus*), in der Volkssprache der Normandie die eiche genannt, wächst auf den Felsen und Klippen und am Meeresufer und muss

getriftete Tang (*Laminaria Cloustoni* und *L. digitata*), im Munde des Volkes See-Seeruthe genannt, dagegen wird von den Wogen an die Küste geworfen; er enthält mehr Kali und 300 Proc. mehr Jod, als der geschnittene Tang. Letzterer ist also nicht so werth, als der getriftete Tang, sondern enthält auch mehr Natron und hat deshalb einen geringeren Werth. Der getriftete Tang ist ferner reicher an Chloralkalien, als an schwefeligen; bei den geschnittenen Tangen gilt das Gegentheil. Kelp hat etwa folgende Zusammensetzung:

Unlösliches	57,00 Proc.
Kaliumsulfat	10,20
Chlorkalium	13,38
Chlornatrium	16,02
Jod	0,60
Andere Salze	2,70

Bei der Verarbeitung der Seealgen durch Einäschern und Auslaugen der Asche (Kelp, Kelpasche) durch Verflüchtigung verloren geht, so hat Stanford versucht, die Algen durch Destillation nur zu verkohlen. Die Algen werden getrocknet, zu Kuchen zusammengepresst und in Gasretorten der trockenen Destillation unterworfen. Die Producte der Destillation werden auf gewöhnlicher Weise aufgesammelt. Die so erhaltene Algen- oder Tangkohle gibt durch Auskochen mit siedendem Wasser alle Salze (Jodüre, Chlorüre, Sulfate u. s. w.) ab. Die Algenkohle zeichnet sich durch ansehnliches Entfärbevermögen aus und wird als Knochenkohle empfohlen. Die flüchtigen Producte sollen auf Paraffin, als Lampenöl oder als flüssige Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Ammoniaksalze und Leuchtgas verarbeitet werden. Dieses Verfahren wird seit 1863 auf der Insel Tyree und anderen Plätzen des westlichen Schottland ausgeübt. Angesichts der riesigen Stassfurter Chlorkaliumfabrik hat die Kalisalzgewinnung aus Seealgen nur noch geringe Bedeutung.

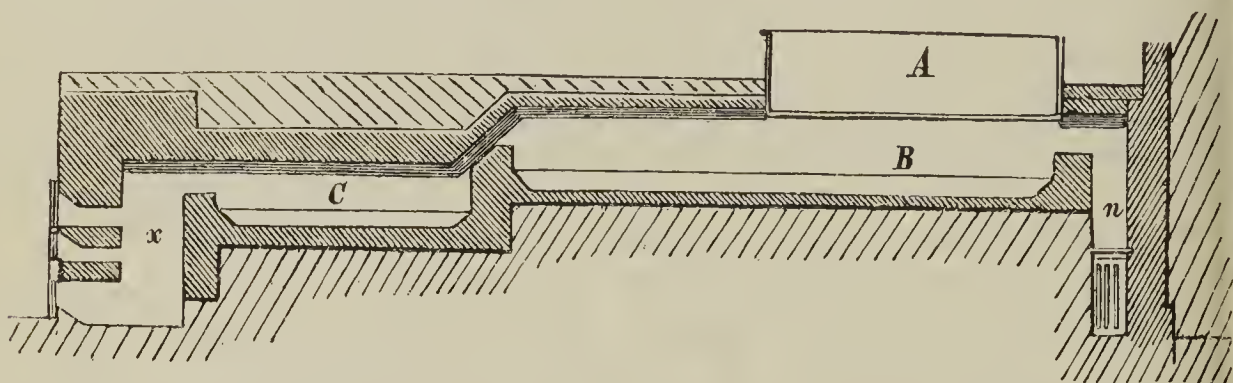
Kalisalze aus dem Schweisse der Schafwolle. Rohwolle enthält 10 Proc. in kaltem Wasser löslichen Wollschweiss; derselbe besteht aus den Verbindungen der Oelsäure, Stearinsäure und Essigsäure mit wenig Valerian- und vielen sonstigen organischen Stoffen; ausserdem enthält derselbe Chlorkalium, Kalium, Ammoniumverbindungen, meist auch kohlensaures Kalium und Ammoniumverbindungen. Der in Schwefelkohlenstoff lösliche Theil der Rohwolle besteht aus Cholestearin und weniger Isocholestearin, theils frei, grösstentheils gebunden mit Fettsäuren und wenig Benzoësäure. Wie verschieden der Gehalt an diesen Bestandtheilen ist, zeigen auch die neueren Untersuchungen von Chludinsky. Derselbe hat den Feuchtigkeitsgehalt sowie die Menge der im Wasser und im Schwefelkohlenstoff löslichen Bestandtheile der Durchschnittsproben von Vliessen verschiedener Schafarten (Procent):

Race und Art des Musters	Feuchtig-keit	Verlust im Wasser	Verlust in Schwefelkohlenstoff	Reine Wollsubstanz
Negretti-Bock aus Konska-Wola . . .	15,42	47,28	21,61	15,69
„ „ „ „ „ . . .	11,72	54,73	13,33	20,22
Negretti-Schaf „ „ „ . . .	11,81	44,54	26,10	17,55
Merino, Australisches	13,23	33,57	13,24	39,96
Rambouillet-Bock, Karlower Schafstall .	11,45	46,95	14,83	26,77
„-Schafe aus Polen	8,18	62,41	4,61	24,30
„-England	11,90	39,21	9,73	39,16
„-Shetland-Schaf aus Polen	10,86	41,27	4,83	43,04
„-Schaf aus Polen	8,04	51,02	8,25	32,69
„	15,83	25,14	0,95	58,08
„-Wolle aus Buenos-Ayres	11,87	16,10	4,91	67,12
Gemeine kurzschwanzige Schafe.				
„-Wolle eines Bockes aus Podolien . . .	12,23	5,66	1,82	80,29
„-dem Kijew'schen Gouvernement . . .	11,59	3,61	0,88	83,92
„-dem Wolhynischen Gouvernement . .	10,60	6,35	2,45	80,60
„-Wolle aus dem Radom'schen Gouvernement	10,74	7,4	0,65	81,21

Maumené und Rogelet liessen sich die Gewinnung von Potasche aus Wolle am 15. Juni 1859 in England patentiren und stellten auf der Londoner Ausstellung 1862 die ersten Proben dieser Potasche aus. Die in Fässer zusammengedrückte Rohwolle wird in kaltem Wasser ausgelaugt, die erhaltene Flüssigkeit von 1,01 spec. Gewicht eingedickt, der braune Rückstand (*suintate of potash*) zur Gewinnung von Leuchtgas in Retorten gasig, aus der zurückbleibenden kohligen Masse durch Auslaugen eine reine Potasche gewonnen. In Deutschland wurde die Verarbeitung des Wollschweisses von F. Hartmann (Hannover) eingeführt. In Deutschland sind solche Fabriken in Döhren bei Hannover, Bremen, in Frankreich befinden sich zahlreiche Fabriken bei Roubaix, Rheims, Elboeuf u. s. w. In Belgien Lüttich, Verviers und Antwerpen.

Das Verdampfen der Laugen geschieht in Deutschland und Belgien in Flammöfen. Die durch Auslaugen der Wolle mit Wasser erhaltenen Laugen werden in einen eisernen Vorwärmer *A* (Fig. 399) gepumpt, hier durch die abziehenden Verbrennungsgase vorgewärmt und nach Bedürfniss in den Abdampfraum *B* ein-

Fig. 399.



Von dort werden die eingedickten Rückstände in den Calcinirraum *C* geschafft, wo sie hier durch die aus dem Feuerraum *x* kommenden Flammen ausgetrocknet und verbrennt Wollfett, Schmutz u. dgl. unter Entwicklung bedeutender Wärme, so dass es durch Regelung des Luftzutrittes gelingt, mit 1 k Kohle 12 k Fe zu verdampfen. Der Feuerraum, der Calcinirraum und der Abdampfbehälter sind aus Scharmottesteinen, der Schornstein *n* ist aus Backsteinen hergestellt (S. 431). Die dem Ofen entnommene Rohpotasche bestand nach Untersuchung nach dem Verf. aus:

Wasserlöslichen Salzen	92,05 Proc.
Unlöslich	4,92
Organischen Stoffen	3,03

Die löslichen Salze hatten folgende Zusammensetzung:

Kohlensaures Kalium	85,34 Proc.
Chlorkalium	6,15
Schwefelsaures Kalium	2,98
Kohlensaures Natrium	5,02

Ein Theil der Verunreinigungen ist auf das zum Auslaugen verwendete Wasser zurückzuführen. — W. Graff in Lesum verarbeitet diese Rohpotasche von 6 Wollwäschereien Deutschlands (1878) zu reinem kohlensaurem Kalium, bicarbonat, Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium.

Reines Kaliumcarbonat erhielt man früher durch Glühen von Weinstein oder Gemenges von Weinstein und Salpeter, oder auch durch Glühen von essigsaurem Kalium. Es liefert es Neustassfurt (S. 455). Das krystallisirte Kaliumcarbonat mit 16 bis 18 Proc. Wassergehalt, entspr. der Formel $4\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, erscheint in kleinen Würfeln.

ber den Gehalt von Potaschlaugen nach dem spec. Gewicht bei 15°).

Baumé	Proc. K ₂ CO ₃	1 cbm enthält k K ₂ CO ₃	Spec. Gew.	Baumé	Proc. K ₂ CO ₃	1 cbm enthält k K ₂ CO ₃
2	1,5	15	1,241	28	24,5	304
4	3,1	32	1,263	30	26,6	336
6	4,9	51	1,285	32	28,5	366
8	6,5	69	1,308	34	30,7	402
10	8,1	87	1,332	36	32,7	436
12	9,8	107	1,357	38	34,8	472
14	11,6	129	1,383	40	37,0	512
16	13,3	150	1,410	42	39,3	554
18	15,0	171	1,438	44	41,7	600
20	17,0	198	1,468	46	44,0	646
22	18,8	222	1,498	48	45,5	697
24	20,7	248	1,530	50	48,9	748
26	22,5	275	1,563	52	51,3	802

zkali (Kaliumhydrat, KOH) wird fabrikmässig in grosser Menge aus
mit Kalk genau so hergestellt wie Aetznatron aus Soda (S. 494).

Herstellung von Aetzkalk empfiehlt Bacon (J. 1898) statt Kalk Strontian zu
um mit concentrirten Lösungen arbeiten zu können. Da das Strontiumhydrat im
zum Calciumhydrat im Wasser leicht löslich ist und seine Löslichkeit mit steigender
ausserordentlich rasch zunimmt —

(100 Th. Wasser lösen $\text{SrO}_2\text{H}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$

bei 10° 1,25,
" 40° 3,95,
" 70° 12,56,
" 85° 30,03,
" 100° 47,71) —,

möglich, in umgekehrter Weise zu arbeiten, wie es für die bisherige Methode erforder-
h. in eine heisse, concentrirte Lösung von Strontiumhydrat das feste Alkalicarbonat
ehr concentrirte Lösung dieses letzteren einzutragen, wodurch die Umhüllung unzer-
drates durch schon gebildetes Carbonat vermieden wird. Die Umsetzung ist in Folge
Löslichkeit eine fast augenblickliche. Das krystallinisch ausgeschiedene Strontium-
ird von der Lauge durch Filtration getrennt und durch Glühen regenerirt.

einiger Zeit werden erhebliche Mengen Aetzkali elektrolytisch her-
gl. S. 528).

Tabelle über das spec. Gewicht von Kalilaugen bei 15°.

Baumé	100 G.-Th. enthalten KOH	1 cbm enthält k KOH	Spec. Gew.	Baumé	100 G.-Th. enthalten KOH	1 cbm enthält k KOH
2	1,7	17	1,220	26	24,2	295
4	3,5	36	1,241	28	26,1	324
6	5,6	58	1,263	30	28,0	353
8	7,4	78	1,285	32	29,8	385
10	9,2	99	1,308	34	31,8	416
12	10,9	119	1,332	36	33,7	449
14	12,9	143	1,357	38	35,9	487
16	14,8	167	1,383	40	37,8	522
18	16,5	188	1,410	42	39,9	563
20	18,6	216	1,438	44	42,1	605
22	20,5	242	1,468	46	44,6	655
24	22,4	269	1,498	48	47,1	706

unge: Taschenbuch für Sodafabrikation S. 165 u. 172.

Alkalimetrie. Um den Gehalt der Potasche an reinem Kaliumcarbonat mit einer nische Zwecke genügenden Genauigkeit auf eine leicht und schnell ausführbare Weise zu bestimmen, gibt es zwei Wege:

- a) die Säuremenge zu bestimmen, welche erforderlich ist, um das Kaliumcarbonat zu neutralisieren;
- b) die Menge der Kohlensäure zu ermitteln, welche durch Zusatz einer stärkeren Säure aus der Potasche ausgetrieben werden kann.

Beide Verfahren können selbstverständlich nur Anwendung finden, wenn aus der Potasche keine kohlensauren Alkali keine anderen kohlensauren Salze in der Potasche sich finden. Die Verfahren, welche den Gehalt der Potasche an Kaliumcarbonat zu ermitteln den Zweck haben, sind alkalimetrische Methoden und die Gesamtheit derselben Kalimetrie (Potassometrie) genannt. Die Prüfungsmethoden der Potasche und der Soda (Sodametrie) fasst man auch häufig unter den Namen Alkalimetrie zusammen.

Als Normallösung verwendet Mohr die krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$). 63 g der Oxalsäure ($= \frac{1}{2}$ Mol.) werden in Wasser gelöst, so dass die Lösung genau 1 l enthält. In neuerer Zeit hat man anstatt des Lackmus als alkalimetrischen (und acidimetrischen) Indicatoren Cyanin, Fluorescein und Phenolphthalein, ferner das Tropäolin 000 und Phenacetolindisulfat geschlag gebracht (vgl. J. 1882, 324; 1885, 409; 1886, 421).

Den Gehalt der Soda gibt man in der Regel in Graden an. In Frankreich werden die Procente an Natriumcarbonat, in England Procente an Natriumoxyd (Aetznatron) angegeben. Da nun Natriumcarbonat in 100 Th. aus 58,6 Th. Natron und 41,4 Th. Kohlensäure besteht, sind z. B.

80°	französische Bezeichnung	=	46,9°	englische Bezeichnung
86°	"	"	=	50,5°
96°	"	"	=	52,8°

1).

Sulfat und Soda.

Natriumsulfat, Na_2SO_4 . Das Natriumsulfat, schlechtweg Sulfat genannt, findet sich in der Natur in den Mineralien Thenardit, Na_2SO_4 , Brogniartit, Glauberit, $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ und Astrakanit, $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$, in Mineralwässern, wie in dem Karlsbader und Püllnaer Wasser, in dem Meerwasser, in den meisten Salzsoolen, und besonders, mit mehr oder weniger Soda zusammen mit Natronseen (S. 449).

Abgesehen von den verhältnissmässig geringen Mengen Sulfat, welche die Natronseen liefert (S 450), wird dasselbe in Westeuropa fabrikmässig nur durch Einwirkung von Schwefelsäure (bez. Schwefligsäure nach Hargreaves) auf Chlornatrium hergestellt.

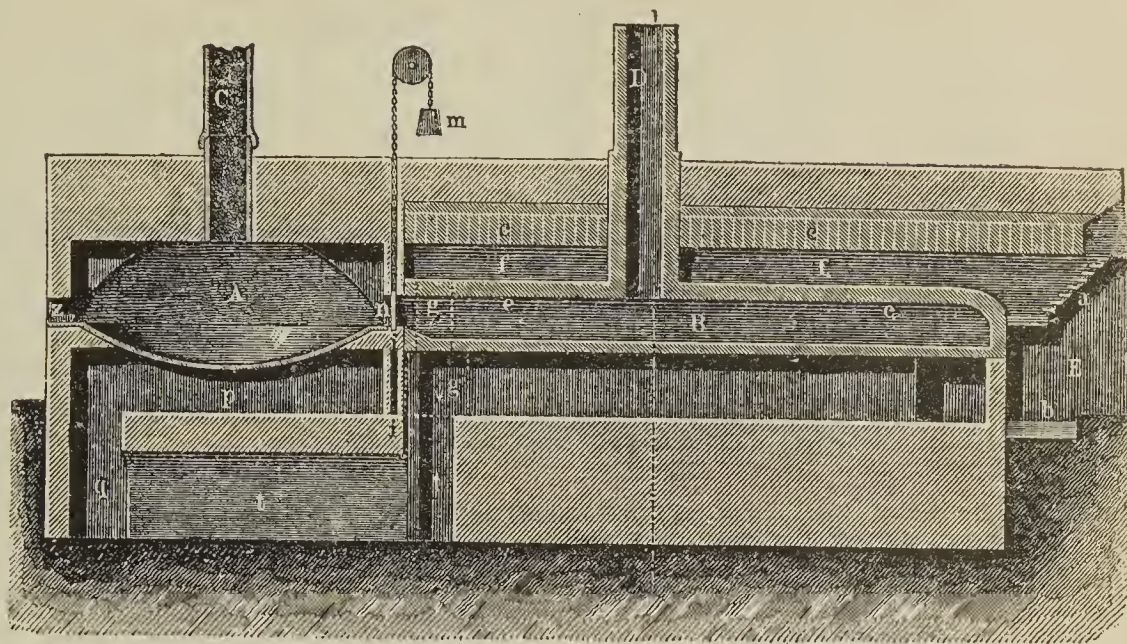


Fig. 400 u. 401 zeigen in zwei Schnitten einen einfachen Sulfatofen mit einer eisernen Zersetzungspfanne A, wie er im wesentlichen noch jetzt in den Fabriken verbreitet ist. Die auf dem Treppenrost e erzeugte Flamme nimmt den Weg über die Muffel durch den Zug f, zwischen der Decke e der Muffel und dem festen Gewölbe c des Ofens, fällt dann durch die (mit punktirten Linien angezeigten) Füchse g und g' abwärts in den Raum unter der Sohle der Muffel, der aus zwei gewölbten Zügen besteht. Hier ziehen die Feuergase zuerst in der Richtung d

1) G. Lunge (Dingl. J. 232, 531) macht darauf aufmerksam, dass die im englischen Handel angewendeten Grade nur ausnahmsweise wirklich die Procente von Na_2O („real soda“) angeben, da man das Mischungsgewicht des Natriumcarbonates 54 (statt 53) setzt. reines Natriumcarbonat zeigt mithin 59,26 Proc. Na_2O statt 58,49 Proc. (d. h. 0,77 Proc. Na_2CO_3). In Lancashire geht man noch weiter und setzt einfach für 53 Na_2O 54 „real Soda“, was 51,6 Proc. für 50 Proc., und auch damit ist man nicht zufrieden, denn bei der Controlle der Analysen der bekannten Liverpoolschemiker Huson und Arrott zeigt sich, dass die Soda oft 2 bis 3° zu hoch. Eine Soda von 58° (nach *Liverpool Test*) enthält z. B. nicht etwa 99,16 Proc., wie es der Theorie nach sein sollte, sondern kaum mehr als 98,5 Proc. Na_2CO_3 .

an beiden Züge *h* an den Seitenwänden hin, dann durch die beiden mittleren wieder zurück nach der Pfanne. Dort können sie je nach der Stellung des *k*, der bei *k* gezogen wird, nach Bedürfniss entweder unter den Boden der Pfanne *p* in

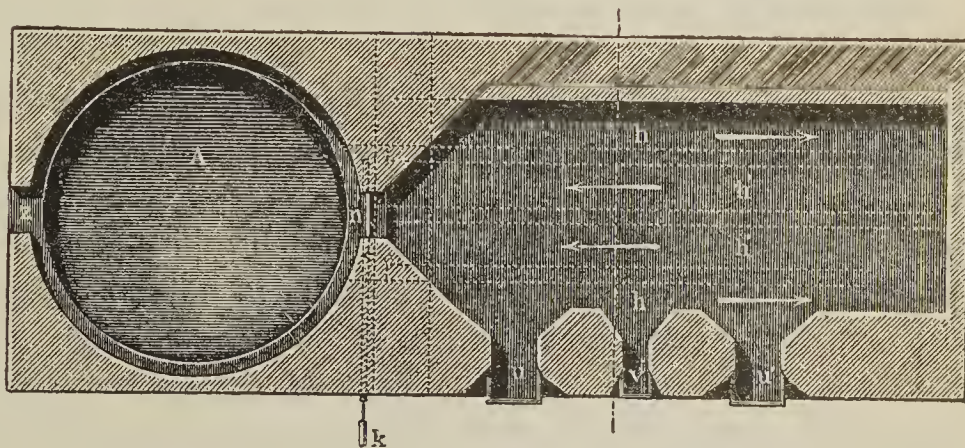
Fig. 400.



Kamin
Fuchs *q*,
Schlosse-
ber un-
durch den
diesem
geleitet
Das Salz-
wird aus
durch
öhre *C*,
feld durch
D, ge-
Verdich-
00) ab-
Die eine

lag bildende Menge
in die Schale
für *z* eingetragen,
Säure durch ein
eckige eingesetztes
zugelassen. Der
ist mit dem am
echt *m* aufgehäng-
er verschliessbar
um Ueberkrücken
wicklung aus der
die mit drei Ar-
gen *u, u'* und *v* versehene Muffel.

Fig. 401.



bringt etwa 500 k Kochsalz in die eiserne Schale *A* und darauf die erforderliche Schwefelsäure (Kammersäure). Die Masse wird von Zeit zu Zeit durch- Sie verdickt sich allmählich und nach $1\frac{1}{2}$ Stunde etwa (nachdem $\frac{2}{3}$ der entwichen sind) ist sie so fest geworden, dass sie durch den Verbindungs- die Muffel *B* geschafft werden kann, welche auf lebhafter Rothglühhitze er- wärmt, damit die Salzsäure vollständig entweicht.

Bei der Rostfeuerung *E* verwendet man mit Vortheil auch Gasfeuerung. Anlagen, welche für Glashütten arbeiten, verwenden oft statt der Eisenschale einen, um ein möglichst eisenfreies Sulfat zu erzielen.

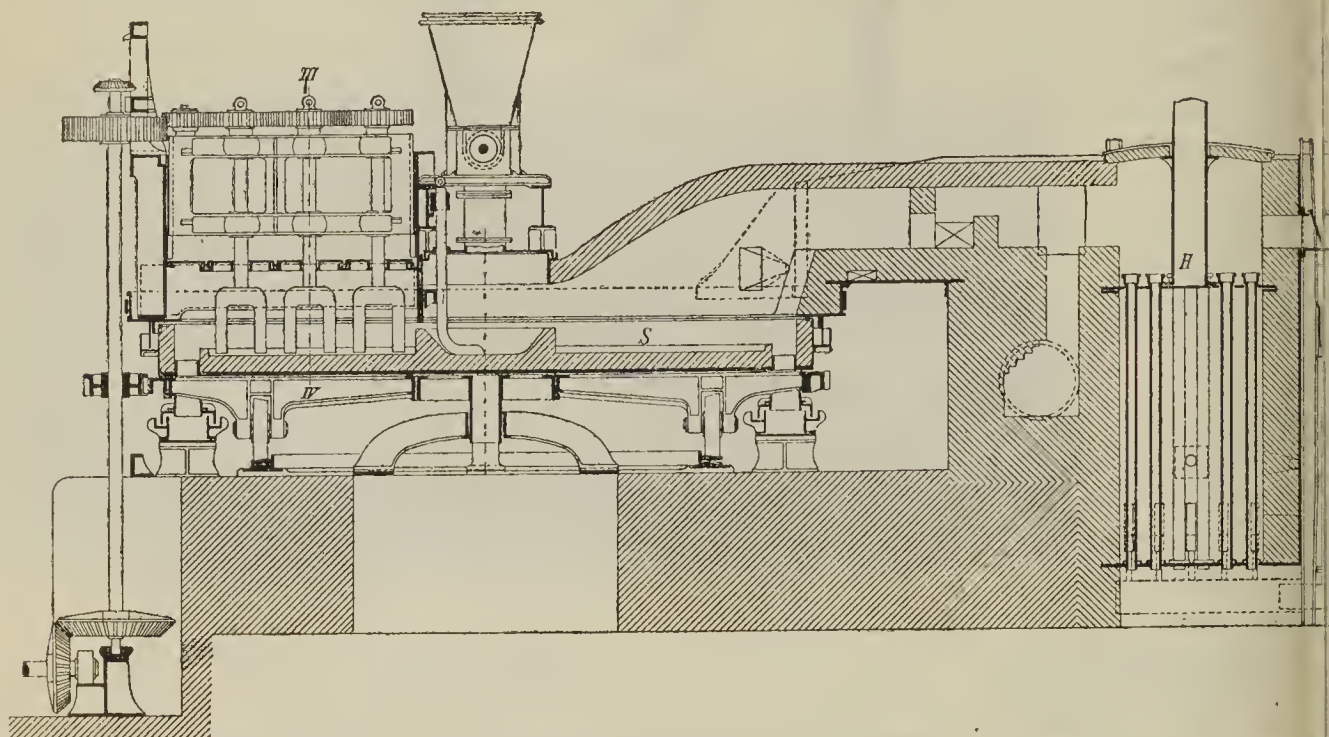
Der Sulfatofen von Jones und Walsh¹⁾ wird für Natriumsulfat ausser in England in Aussig, für Kaliumsulfat bei Vorster und Grüneberg in Cöln verwendet und wird verschieden beurtheilt.

Ähnlichen Sulfatofen von Mactear (J. 1882) werden Salz und Schwefel unterbrochen in eine, durch einen ringförmigen Wulst der Ofensohle gebildete Kammer angeführt. Die noch dünnteigige Masse fliesst in den der Mitte zunächst

¹⁾ 1876, 365; 1877, 298; 1878, 390; 1880, 273; 1881, 264; 1882, 330.

liegenden Theil *S* (Fig. 402) des Herdes über, wo sich die sonst in dem *S* vor sich gehende Zersetzung bis ungefähr zur Bildung von Bisulfat vollzieht. Die Stellung des Rührwerkes wird aber die Masse allmählich von innen nach außen geführt und dabei weiter zersetzt, so dass der äussere Theil des Herdes die A

Fig. 402.



Sulfat-Calciniröfens übernimmt. Die Abführung der mit den Salzsäuredämpfen gemischten Feuergase erfolgt durch je eine gusseiserne Röhre auf beiden Seiten des Apparates. Das Gewölbe ist hier herabgezogen und die ganze Anordnung so, wie aus der Zeichnung (Fig. 402) ersichtlich ist, dass der Rührapparat von sehr wenig leiden kann. Die Ofensohle ist mit in Theer gekochten Schamotte gefüttert; als Mörtel dient ein Kitt, welcher durch die Wirkung der Hitze des Sulfates immer härter wird, so dass die ganze Sohle zu einer festen Masse zu backt, welche dem Angriffe der Beschickungsmaterialien vollkommenen Widerstand leistet. Die Heizung geschieht in beliebiger Weise, jedoch natürlich in der Art, dass keine russende Flamme entsteht, welche die Condensatoren verstopfen würde. Nebenbewirkt Mactear dieselbe durch 4 Wilson'sche Gasgeneratoren, zwischen denen und dem Ofen ein eiserner Ueberhitzungsapparat *H* eingeschaltet wird.

Das Verfahren der Darstellung von Sulfat (und Salzsäure) nach dem Verfahren von Hargreaves und Robinson ist seit 1872 bekannt¹⁾. Es besteht in der directen Wirkung von Schwefligsäure (Röstgase), Sauerstoff (der Luft) und Wasser auf Chlornatrium:



Das Chlornatrium wird angefeuchtet, zu backsteinförmigen Kuchen gepresst und getrocknet. Nach Angabe der Rhenania macht es in der Sulfatfabrikation von Hargreaves Schwierigkeiten, gewisse Steinsalzsäuresorten mit Schwefligsäure und Wasserdampf zu zersetzen. Wahrscheinlich sind die aus gewissen Sorten Steinsalz erhaltenen Kuchen zu hart und undurchdringlich, so dass die Gase schwer bis in's Innere der Kuchen gelangen können und ein Kern von Salz im Innern der Sulfatkuchen zurückbleibt. Die

1) J. 1875, 384; 1876, 365; 1878, 370; 1882, 330. Vgl. besonders Lunge: *der Sodaindustrie*, 2. Aufl., S. 220.

vermieden, wenn dem Salz fein zertheilte brennbare Stoffe, wie Stein-, Braun-, Stroh, Torf oder Sägespäne beigemengt werden und aus diesem Gemenge auf diese Weise die Herstellung der Kuchen bewerkstelligt wird. Bei der hohen Temperatur im Innern der eisernen Cylinder verbrennen die beigemengten Kohlen und machen die Kuchen porös und für die Zersetzung durch Gase tauglich (1894). Die Salzstücke kommen in etwa 3 m weite Eisencylinder auf ein, welches sich in der Nähe des Bodens befindet. Dann führt man ein Gemenge aus 1 Vol. Schwefligsäure, 2 Vol. Wasserdampf und so viel Luft, dass deren Sauerstoff entspricht, unterhalb des Eisengitters ein; durch die Reactionswärme wird die Temperatur auf dem erforderlichen Stande erhalten, so dass besondere Heizung beim hohen Betrieb nicht erforderlich ist. Die gasförmige Salzsäure wird zur Weiterverwendung geführt (S. 500). Es werden in der Regel acht Cylinder so hintereinander angeordnet, dass das Gasgemisch in das fast fertige Salz eingeführt und aus dem frisch aus dem Cylinder zur Condensation geht. — In England ist der Hargreavesprocess im Betrieb, in Frankreich bei Marseille und in Hautmont, in Oesterreich gar während er in Deutschland von der Chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg und in Chemnitz eingeführt worden ist. Diese Fabrikationsweise gewährt den Vortheil, dass die Reparaturen verursacht als die Herstellung in Bleikammern und Sulfatöfen. Die Anlage ist sie indessen gerade so kostspielig, wie die getrennte Fabrikation, und hat den Nachtheil mit sich, dass eine Einschränkung des Betriebes nicht möglich ist. Bei besonderen Anforderungen, bestimmte Mengen Sulfat herzustellen, auch wenn man weniger Sulfat und statt dessen beispielsweise Schwefelsäure verkaufen wollte (J. 1896). Schwefelsaures Natrium dient zur Herstellung von Soda nach dem Leblanc'schen Verfahren, von Glas und Ultramarin. Krystallisirt: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ unter der Bezeichnung Glaubersalz als Arzneimittel.

1). In der Natur findet sich die Soda als Bestandtheil vieler Mineralquellen, z. B. in Karlsbad²⁾, ferner als Auswitterung an vulkanischen Gesteinen, sowie als Trona bes. $\text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, im Wasser der sog. Natronseen in Aegypten (J. 1892, 331), Central-Asien, Ebenen längs des Kaspischen und Schwarzen Meeres, in Indien, Californien (so der Lake, J. 1893, 396), Wyoming, Mexiko (J. 1898, 339) und mehreren südamerikanischen Ebenen. In der grossen ungarischen Ebene wittert in der heissen Jahreszeit kohlen-saures Natrium als krystallinische Salzdecke, rohe Soda oder Széksó aus, welche eingesammelt und in Handel gebracht wurde. Die ägyptische Soda führt den Namen Trona (daher der Name Soda). In Columbia gewinnt man Soda, Urao genannt, aus einem See in einem kleinen Ort, der Lagunilla genannt. In der heissen Jahreszeit krystallisirt die Urao aus dem Wasser, welches von Tauchern von dem Boden des 3 m tiefen Salzsees heraufgeholt wird. In der mexicanischen Republik (Provinz Catamarca) kommt Soda in grosser Menge vor und heisst Saltpa. In jüngster Zeit soll ein Lager von natürlicher Soda in Virginien aufgefunden sein.

Die Versuche von Tanatar ergaben, dass Soda in der Natur beim Zusammentreffen von Natriumcarbonat, Kalk und Natriumsulfat immer entstehen kann und die Zersetzung der gebildeten Soda durch die entgegengesetzte Reaction dadurch verhindert wird, dass Gyps aus der Lösung krystallisirt, Soda aber rasch ausgewaschen wird oder in einigen Gegenden auf die Oberfläche efflorescirt (J. 1896).

Die aus Pflanzen stammende Soda (Sodaasche). Ausser den im Meere selbst vorkommenden Fucusarten sind es besonders die Gattungen *Statice*, *Chenopodium*, *Mesembryanthemum*, *Salicornia*, *Atriplex*, *Salicornia* u. s. w.), welche zur Herstellung von Soda verwendet und in gewissen Gegenden cultivirt werden bez. wurden. Diese Pflanzen werden abgemäht, die

¹⁾ Vgl. R. Wagner, Regesten der Sodafabrikation, Leipzig, 1866; G. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie, 2. Aufl. (Braunschweig, 1893 bis 1896).

²⁾ Die Karlsbader Quellen fördern jährlich gegen 7000 t kohlen-saures Natrium und 10 000 t kohlensaurer Natrium zu Tage. Vgl. F. Fischer: Chemische Technologie des Wassers, Leipzig, 1878) S. 387.

³⁾ Vgl. R. Wagner, Handbuch. 15. Aufl.

Fucusarten zur Ebbezeit ans Land gebracht und am Strande getrocknet, darauf in Asche verbrannt. Die erhaltene Sodaasche enthält 3 bis 30 Proc. Natriumcarbonat. Man unterscheidet:

a) Barilla, Soda von Alicante, Malaga, Cartagena, den canarischen Inseln; man gewinnt sie aus der Barilla (*Salsola soda*), welche an der spanischen Küste angebaut wird. Enthält 25 bis 30 Proc. Natriumcarbonat.

b) Salicor oder Soda von Narbonne, durch Verbrennen von *Salicornia* an der Pflanze man aussät und nach der Samenentwicklung erntet; enthält etwa 14 Proc. Natriumcarbonat.

c) Blanquette oder Soda von Aigues-mortes, aus den zwischen Aigues-Fontignan vorkommenden Strandpflanzen: *Salicornia europaea*, *Salsola Kali*, *Statice*, *Artiplex portulacoides* u. a. dargestellt, enthält nur 3 bis 8 Proc. Natriumcarbonat.

d) Der Blanquette-Soda ähnlich ist die im südlichen Russland gebrauchte Arax-Soda, welche in Armenien auf der Araxeshochebene dargestellt wird.

e) Noch geringer ist die Vareksoda (Tangsoda), welche in der Normandie der Bretagne aus Tangen, besonders dem Blasentang (*goömon*, *fucus vesiculosus*) gewonnen wird.

f) Ziemlich gleichwerthig ist der Kelp, den man an den westlichen Küsten Frankreichs (in Schottland, Irland und auf den Orkneyinseln) aus *Salsola*- und Tangarten *Enteromorpha* und *F. nodosus*, ferner *Laminaria digitata*), auf der Insel Jersey auch aus *Seegras* (*marina*) darstellt (S. 458).

g) Die aus der Zuckerrübe stammende Soda wird bei der Verarbeitung der Kohle der Rübenmelassebrennereien neben Potasche erhalten (vgl. S. 458).

Leblanc'sches Sodaverfahren. Nach Leblanc¹⁾ werden 100 Th. kohlensaures Natrium, 100 Th. Kalkstein und 50 Th. Kohle geschmolzen; die Schmelze wird ausgelaugt, die Lösung liefert beim Eindampfen Soda. Jetzt schwankt in verschiedenen Fabriken der auf 100 Th. Sulfat angewendete kohlensaure Kalk zwischen 100 bis 121 Th., die Kohle zwischen 40 und 75 Th. Der natürliche kohlensaure Kalk wird in einigen Fabriken zum Theil durch den Kalk der ausgelaugten und entsulfurten Sodarückstände ersetzt.

Man verwende die Stoffe in Stücken, damit die Sodablöcke porös genug sind, um das Auslaugen zu erleichtern. Zum Schmelzen wird meist ein Flammofen oder Herden verwendet. Auf dem weniger heissen Herd wird das Gemenge vorwiegend auf dem der Feuerung zunächst liegenden unter Umrühren geschmolzen. Sobald Flämmchen erscheinen, wird die Masse durch die Arbeitsöffnungen aus dem Ofen in Blechkästen gekrückt, in welchen sie erkaltet.

Verf.²⁾ untersuchte die Temperatur der Sodaschmelze und die Zusammensetzung der aus Sodaöfen entwickelten Gase. Er fand u. A.:

1) Der geringe Gehalt der französischen Sodaaschen an kohlensaurem Natrium machte Frankreich lange Jahre hindurch in eine grosse Abhängigkeit von Spanien. Alle die Verfahren, welche von den französischen Chemikern ausfindig gemacht wurden, aus denen man eine der Barilla gleichkommende Soda zu liefern, führten zu keinem Resultate und verlockende Preise, welche die Pariser Akademie der Wissenschaften für die Lösung der Aufgabe ausgesetzt hatte, wurden nicht errungen. Nach wie vor gingen von Frankreich jährlich 20 bis 30 Millionen Franken für Soda nach Spanien. Als in Folge der Revolution die Einfuhr von Soda und Potasche gehemmt war und alle Potasche, die Frankreich erzeugte, sofort von den Salpetersiedern und Pulverfabrikanten verbraucht wurde, forderte der Wohlfahrtsausschuss im Jahre 1793, dass ihm über alle Sodafabriken die genauesten Nachrichten mitzutheilen seien. Der Fabrikant Leblanc war unter den Ersten, welche diese Forderung erfüllten, und die Grundsätze, nach denen er im Begriff stand, eine Sodafabrik zu richten, der allgemeinen Benutzung überliess. Sein Verfahren ist bis zum Aufkommen des Ammoniakverfahrens fast ausschliesslich angewendet.

2) J. 1877, 298; 1880, 231 u. 274. — Nach Lechatelier schmilzt Natriumcarbonat bei 810°, Natriumsulfat bei 867° (J. 1887, 612).

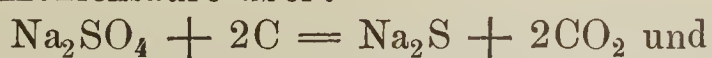
	Kohlensäure Proc.	Sauerstoff Proc.	Temperatur
0 Minuten nach der Beschickung . .	—	—	713°
0 " " " " . .	15,7	5,3	—
0 " " " " . .	18,1	3,3	779°
5 " " " " . .	—	—	874°
0 " " " " und			
kurz vor dem Ziehen der Schmelze .	15,8	6,1	932°

Sulfat, 160 k Kalkstein und 60 k Reductionskohle gaben 240 k Rohschmelze und wand von 96 k Deisterkohle für die Feuerung. Bei Verwendung von westfälischer Kohle waren nur 42 k Feuerungskohle erforderlich und der Kohlensäuregehalt stieg auf 28 Proc.

Ofen mit Drehherd¹⁾ wird der Herd des Ofens von einem Cylinder umgeben, welcher um seine Achse gedreht werden kann. Das Gemenge von Sulfat, Kalkstein und Kohle kommt in den mit feuerfesten Steinen ausgekleideten eisernen Ofen, durch welchen eine kräftige Flamme geführt wird. Wenn die Masse im Fluss geräth, was nach etwa einer Stunde der Fall ist, wird der Cylinder in Bewegung versetzt, so dass er in je 3 Minuten sich einmal umdreht, bis die Schmelze

fertig ist. Der grösste bis jetzt gebaute „Revolverofen“ wurde für die Widnes Alkali Comp. gebaut und verrichtet die Arbeit von 18 Handöfen, bedeckt aber nur den Raum von 15,1 m × 3,1 m und erfordert stündlich 1,27 t Kohle. Der eigentliche Drehcylinder besteht aus einem schmiedeeisernen, mit feuerfesten Steinen ausgefütterten Cylinder, der aus zwei Stahltragringen versehen ist. Die Tragringe ruhen auf vier kleinen Rädchen. Der Ofen wird durch eine Zahnradübersetzung durch zwei danebenstehende kleine gekuppelte Maschinen in Bewegung gesetzt. Ueber denselben befinden sich die Fülltrichter, hinter dem Abdampfpfannen zur Verwerthung der Abhitze.

Bildung. Während des Sodabildungsprocesses im Sodaofen geht der vorliegende Kohlenstoff in Kohlensäure über:



Während der Operation der Sodabildung und namentlich gegen das Ende derselben tritt sich aber aus dem schmelzenden Gemenge Kohlenoxyd und verbrennt mit der Flamme; die Gasentwicklung dauert selbst noch fort, nachdem die Schmelze aus dem Ofen gezogen worden ist. Die Bildung des Kohlenoxydes ist wichtig, weil man es auftreten wahrnehmen lässt, wenn die Hitze hinlänglich hoch und die Hauptreduction beendigt ist. Durch die Untersuchungen Unger's ist es ausser Zweifel, dass die Reduction des Sulfates durch Kohle sich nur Kohlensäure und kein Kohlenoxyd bildet. Das Kohlenoxyd bildet sich also nicht während der Reduction des Sulfates, sondern das Resultat der Einwirkung der Kohle auf die überschüssig angewendete Kalkstein. Die Reduction des Calciumcarbonates durch Kohle findet erst bei höherer Temperatur statt als die Reduction des Sulfates; sie erfolgt auf der zweiten Stufe, d. h. nach Beendigung der Hauptreduction. Das Natriumcarbonat ist erst nachher gebildet (vgl. J. 1880, 276). Man hat demnach drei Abschnitte in dem Sodabildungsprocesse zu unterscheiden: zuerst findet Reduction des Sulfates statt, dann Entwicklung von Kohlensäure statt: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$; hierauf findet doppelte Zersetzung zwischen dem entstandenen Schwefelnatrium und dem Calciumcarbonat vor sich: $\text{Na}_2\text{S} + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS}$; dann findet theilweise Reduction des überschüssig angewendeten Kalksteins während des Erkalten der Masse aufgehaltene) Reduction des überschüssig ange-

wendeten Calciumcarbonates durch die Kohle statt $(2\text{CaCO}_3 + 2\text{C} = 2\text{CaO})$. Beim Auslaugen gibt der entstandene Aetzkalk zur Bildung von Aetznatron Anlassung.

Die Theorie verlangt mithin auf 100 Th. Sulfat nur gegen 20 Th. K. übliche Zusatz von überschüssigem Kohlenstoff gewährt aber in zweifachem Vorthail, nämlich einmal als Ersatz für denjenigen, welcher im Laufe der Folge unvollkommener Mischung einen Theil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd hat; das andere Mal erlaubt der Zusatz genau den Zeitpunkt wahrzunehmen, die Reaction beendigt ist, da die Schmelze der Einwirkung der Ofenhitze widerstehen muss, nachdem die Entwicklung von Kohlenoxyd begonnen und beendet gehört hat.

Rohsoda hat annähernd folgende Zusammensetzung (vgl. S. 471):

Natriumcarbonat	45 Proc.
Schwefelcalcium	30
Aetzkalk	10
Calciumcarbonat	5
Fremde Stoffe	10

Zuweilen bilden sich in der Rohsoda Krystalle eines Schwefelcalcium-Theilsilicates: $2\text{CaS} \cdot 6\text{Ca}_3\text{SiO}_5 \cdot \text{Al}_3\text{SiO}_5$, sowie des Silicates $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. Etwa 5 Proc. d. bilden unlösliche Verbindungen (vgl. J. 1887, 530).

Rohsoda wird namentlich in England ohne weitere Behandlung zur Seifenfabrikation, der Bleicherei und zur Fabrikation von Flaschenglas verwendet.

Ueberführung der Rohsoda in gereinigte Soda durch Auslaugen und durch Abdampfen. Die erstarrten Blöcke von Rohsoda setzt man vor dem Auslaugen gewöhnlich einige Tage lang der Luft aus, nicht nur um sie vollständig zu trocknen, sondern auch, damit sie etwas zerfallen, wodurch die spätere Verarbeitung erleichtert wird.

Wie J. Kolb gefunden hat, ändert das Aussetzen der Rohsoda an vollkommener Luft deren Beschaffenheit nicht merklich; es kann dieselbe, wenn sie verbrannt, Schwefelnatrium enthält, sogar verbessern, indem das Schwefelnatrium in thioschwefelnatrum übergeht. Bei 100° scheint trockene Luft ebenfalls ohne Wirkung auf die Soda zu sein; wenn aber die Temperatur Glühhitze erreicht, so verwandelt sich das Schwefelnatrium in schwefelsauren Kalk, welcher den Titre der Soda verringert, indem er beim Auslaugen in kohlensaurem Natron unter Bildung von schwefelsaurem Natron zersetzt. — Nach 200° beginnt die Verringerung des Titre schon zwischen 200 und 300° merklich zu werden, daher zu empfehlen, die Abkühlung der Soda nach dem Herausnehmen aus dem Ofen möglichst rasch in dicht verschlossenen Wagen stattfinden zu lassen.

An feuchter Luft entwickelt sich durch Zersetzung des in der Rohsoda enthaltenen Natriums Ammoniak, und der Kalk geht in Hydrat über; in Folge der Ausdehnung zerfällt der Sodaklumpen in Stücke. Das Kalkhydrat geht langsam in Calciumcarbonat über, welches eine Verringerung des Gehaltes der Lauge an Aetznatron zur Folge hat. Oxydirt sich das Schwefelnatrium (dessen Gegenwart immer durch rothe Flecken angezeigt wird) und geht in Natriumthiosulfat über. Dieser günstige Einfluss wird durch die Oxidation des Schwefelcalciums aufgewogen, so dass feuchte Luft, ebenso wie trockene Luft, nur wenig nachtheiliger wirkt. Wenn sie auch die Causticität einer gut bereiteten Soda mindert, so geschieht dies doch nur zum Nachtheil ihres Alkaligehaltes, den sie zuweilen ebenso rasch verringert. Die Einwirkung der Luft darf daher im Allgemeinen nicht zu dauern als nöthig ist, damit der Kalk zum Theil in Hydrat übergeht, welcher die Verarbeitung der Rohsoda erleichtert. Die auf das Zerfallen derselben zu verwendende Zeit kann nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft und dem Gehalte der Soda an freiem Kalk von 3 bis 6 Tagen dauern.

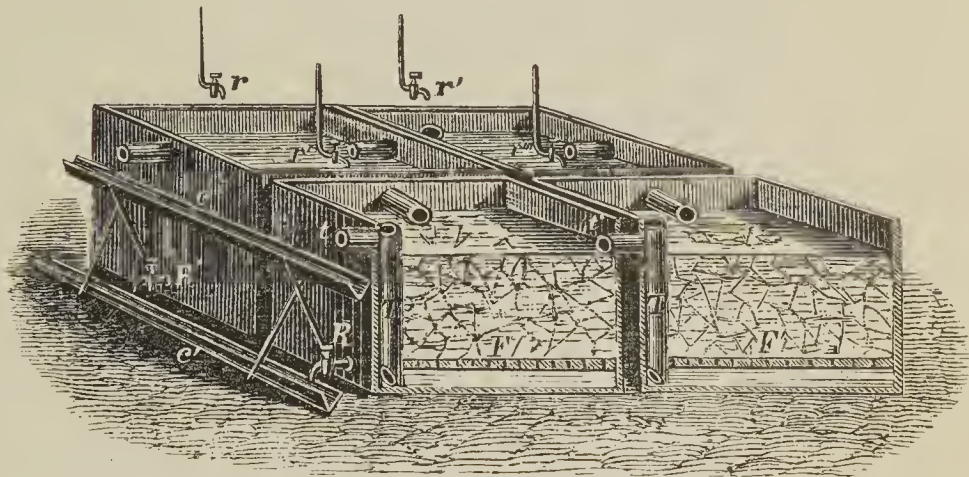
Der sog. Shanks'sche (richtiger Buff-Dunlop'sche) Auslaugapparat benutzt die Thatsache, dass eine Lösung um so schwerer wird, je mehr Salz sie enthält, und dass einer Flüssigkeitssäule einer schwachen Lauge von einer

ch eine minder hohe Flüssigkeitssäule einer stärkeren Lauge das Gleichhalten wird. Nach diesem Grundsatz stehen die Bottiche in der Zahl von (Fig. 403) in einer Reihe wagrecht neben einander; durch dieselben läuft welches, indess es die Bottiche durchströmt, die Soda auslaugt und dadurch h zu Bottich dichter wird; der Stand der Flüssigkeit sinkt von Bottich zu

on dem ersten an, der Wasser enthält, bis zu n, von welchem gelauge abläuft. Die d mit einem falschen aus gelochtem Blech

Vom Boden eines ichs geht ein Rohr T , n beiden Seiten offen ssen untere Oeffnung geschnitten ist, bis an äche und trägt seit- rzes Rohr t , welches,

Fig. 403.



r Zeichnung hervorgeht, einen Bottich mit dem andern verbindet. Durch lähnen versehenen Wasserleitungsrohre r kann jeder Bottich mit Wasser werden. Durch die am Boden der Bottiche befindlichen Hähne R kann die die Rinne c' geleitet werden. Vier Waschungen sind in der Regel ge- Der eine Bottich enthält also Rohsoda, welche bereits 3 Waschungen durch- at, und daher nur geringe Mengen löslicher Salze enthält. Dieser Bottich demnach Aussüßwasser, welches dann, nachdem es der Soda alles Lösliche n den Bottich (II) gelangt, dessen Soda erst zweimal ausgewaschen worden auf geht die Lauge in den Bottich (III), dessen Inhalt erst ein einziges Wasser in Berührung gewesen war, und endlich in den mit frischer Roh- nickten Bottich (IV). Von da aus läuft die Lauge nach dem Sammel- Der Bottich (I) wird mit Rohsoda versehen; man ändert durch die in die n der Blechrohre gebrachten Zapfen den Weg der Lauge in der erforder- eise ab. Da die Bottiche abwechselnd gefüllt und entleert werden, so rjenige, der zuletzt beschickt wurde, auch die reichhaltigste Masse und die e Flüssigkeit, die am dichtesten ist und deshalb am tiefsten steht; folglich ist tlich bis zur neuen Reihenfolge der Austrittsbottich, aus welchem man die ge- auge gewinnt. Andererseits enthält der Bottich, in welchem in diesem ke die erschöpfteste Masse sich befindet, die schwächste Lauge und diese n höchsten Stande. Dieser Bottich bildet das Eintrittsgefäß für das reine Sobald die Beschickung in diesem Bottich völlig erschöpft ist, entfernt man rsetzt sie durch neue Beschickung; durch Oeffnen einer Reihe von Hähnen r Bottich in den Austrittsbottich übergeführt. Zugleich leitet man den tes Wasser in den benachbarten Bottich u. s. w. Je mehr Bottiche eine hält, um so eher lässt sich eine bestimmte Menge Rohsoda in einer gegebenen öpfen. Es genügt, dass die ablaufende Lauge eine Dichte von 1,27 bis 1,286 einem Gehalt von ungefähr 13,5 Proc. vom Gewichte der Flüssigkeit ent-

Zusammensetzung der durch Auslaugen der Rohsoda gewonnenen Lauge der Beschaffenheit der Rohsoda, von der Dauer der Einwirkung der Luft und ers und der dabei angewandten Temperatur abhängig. Trockene Rohsoda in Aetznatron, dessen Gegenwart in der Lauge rührt nur von der Einwirkung

des Kalkes auf das Natriumcarbonat bei Gegenwart von Wasser her. Die Schwefelnatriums in der Lauge ist nur von der Art des Auslaugens abhängig; ist es Natriummonosulfuret, welches in der Lauge enthalten ist, Polysulfuret durch das zugleich vorhandene Aetznatron in Monosulfuret verwandelt werden. Die Menge des Wassers, welche man zum Auslaugen der Rohsoda anwendet, ist einflussend auf die Causticität der Lauge, während die Schwefelnatriummenge mit der Menge, der Digestionsdauer, der Temperatur- und Konzentrationszunahme zunimmt in Folge der vermehrten Löslichkeit des Schwefelcalciums, welches in Calciumsulphydrat und Kalkhydrat zerfällt; erstere Verbindung gibt dann Aetznatron Schwefelnatrium und zwar um so leichter, je concentrirter die Lauge ist. Auch kohlen-saures Natrium setzt sich mit dem Schwefelcalcium um: je verdünnter die Lösung, je höher die Temperatur und je länger die Einwirkung war. Man soll die Rohsoda rasch auslaugen, dabei möglichst wenig Wasser anwenden und die Temperatur so niedrig wie möglich halten.

Eisen können Sodalaugen enthalten als Eisensulfid, Eisencarbonat, Eisensäure und Ferrocyan-natrium. Eisensulfid wird nur dann in Lösungen vorkommen, wenn dieselben Natriumsulfid enthalten; es setzt sich aus den Lösungen bei längerem Stehen von selbst vollständig ab. Als Eisencarbonat kommt das Eisen vor in Lösungen, welche entweder durch Oxydation oder durch Entseueren mittels eines Metalloxydes, z. B. Zinkoxyd, von Schwefelnatrium befreit und mit Kohlensäure behandelt worden sind. Eine Bicarbonat enthaltende Lauge oder kohlensaures Natrium löst Eisenoxyd in beträchtlicher Menge. Die Lösung setzt das Eisen auch nach langer Zeit nicht ab. Zusatz von Aetznatron entfernt sofort das Eisen aus einer solchen Lösung. Als Eisensäure kommt das Eisen in geschmolzenem Aetznatron vor. Dies ist aber nur bei fehlerhafter Arbeit. In Rohsodalaugen, wie sie aus der Laugerei kommen, kann nur Eisensulfid und Ferrocyan-natrium vorhanden sein. —

Die Verwerthung der Sodarückstände wird S. 474 besprochen.

Reinigen und Abdampfen der Lauge. Die durch Absetzen in den Klärbehältern von allen schwebenden Theilchen befreite Rohlauge enthält Natriumcarbonat und Aetznatron, ausserdem Kochsalz und andere Natriumsalze in geringer Menge. Beachtenswerth ist die Gegenwart von Schwefeleisennatrium in der Rohlauge, welches die Ursache der Färbung des Sodasalzes beim Abdampfen ist. Um die Ausscheidung dieser störenden Eisenverbindung zu bewerkstelligen lässt man die Laugen in den Klärbehältern längere Zeit verweilen, damit das Schwefeleisen absetzt.

Zur Zersetzung des Ferrocyan-natriums erhitzen Hurter und Carey das Salz in einem Schlangenrohre auf 180°. Erhitzt man nämlich eine Lösung Natriumthiocyanat oder Ferrocyan-kalium im geschlossenen Rohr auf 180°, so findet eine eigenthümliche Zersetzung statt. Es scheidet sich ein grünlich grauer Niederschlag ab, welcher die Zusammensetzung KFeCy_3 hat. Der Rest, genau die Hälfte des Cyans, findet sich als Sulfocyanat in Lösung. Die Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt: $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{KFeCy}_3 + 3\text{KCys} + 3\text{Na}_2\text{SO}_3$. Enthält aber die Lösung kohlensaures Natron, so zersetzt sich das Ferrocyan vollständig, indem das Eisen als Oxydul sich ausscheidet, nach folgender Gleichung: $\text{Na}_4\text{FeCy}_6 + 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 6\text{NaCys} + 6\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaHCO}_3$. Ferner spaltet sich ein Theil des Cyans in Ammoniak und Ameisensäure bez. ameisensaures Natrium so, dass die Gleichung, welche die in den Laugen vorgehende Reaction am besten darstellt, die folgende ist: $\text{Na}_4\text{FeCy}_6 + 5\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{NaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{NaCys} + 5\text{NaCHO}_2 + \text{NH}_3 + 2\text{NaHCO}_3 + \text{FeO}$ (J. 1880, 285).

Wenn nach Hawliczek (J. 1889, 419) Ferrocyanide, Cyanate oder Sulfocyanate Alkalien, ohne den Dissociationspunkt des Ammoniaks zu überschreiten, bei genügender Temperatur mit Wasserdampf behandelt werden, so zersetzen sich die Cyanogenver-

alk, welches abdestillirt, und kohlensaures Alkali, welches zurückbleibt, nach folgender

$$\text{Na}_4\text{FeCy}_6 + 10\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{NH}_3 + 4\text{CO} + \text{H}_2 + \text{Fe}.$$

Sulfid kann auch durch Oxydation beseitigt werden, wie es in England nach dem Ver-
Gossage mit Hilfe der atmosphärischen Luft geschieht. Pauli beschleunigt die
der Schwefelverbindungen in den Rohsodalaugen durch Zusatz von wenig Mangan-
nell entschweifelt mit Zink bez. Zinkoxyd (J. 1880, 277).

dampft die Lauge bis zu einem gewissen Grade ein; aus der übersättigten
den Flüssigkeit scheidet sich nun das kohlensaure Natron als krystallinisches
odasalz oder Sodamehl) mit 1 Mol. Wasser ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) aus.
aasse, als die Ausscheidung erfolgt, zieht man es heraus (soggt es). Während
mpfens und Soggens fließen immer neue Mengen Laugen aus den höher
Pfannen zu, so lange als noch ein genügend reines Salz erhalten wird. Die
Lge (Rothlauge) enthält vorzugsweise Aetznatron und Schwefelnatrium,
en reichliches Vorhandensein das Lösungsvermögen der Lauge für die Salze
aufhebt. Die ausgesoggte und durch Abtropfenlassen oder durch Schleudern
Mutterlauge so viel als möglich befreite Soda wird auf dem Herde eines
ns unter Umrühren ausgetrocknet und calcinirt, um das Schwefelnatrium der
gen Mutterlauge zu oxydiren und ein völlig weisses Product, die calcinirte
erhalten.

verschiedenen Sorten des Handels können dadurch erhalten werden, dass man das
des Eindampfens der Lauge sich ausscheidende Salz nach der Zeitdauer des Ver-
n verschiedene Klassen theilt. Das zuerst erhaltene Salz (der erste Ausschlag) liefert
orte; beim weiteren Verdampfen wird das Salz, wie gesagt, immer weniger rein, und
der Hand des Sodafabrikanten, wie viele Sorten er darstellen will. Eine Soda, welche
kalisches Natron enthält, heisst 90grädige Soda; eine Soda von 70 Proc. Gehalt an
Natron wird 70grädig genannt. Das Uebrige ist Sulfat und Kochsalz, neben einer
enge von Sulfit, das bei dem Calciniren entstanden ist. Kleinkrystallinische Soda
ndurch Rühren der Lösung (J. 1899, 399).

K. W. Jurisch (J. 1880, 278) sind in der Fabrik von J. Muspratt in Widnes
von Rohsodaproben untersucht worden, und zwar aus dem Revolverofen im Juli
dem Handofen im November 1874 (II), einem Revolverofen im April 1876 (III) der
abrik und im Februar 1876 aus einem gleichen Ofen der Fabrik von Ch. Tennant
ex (IV):

	I	II	III	IV
Na_2CO_3	41,592	41,760	46,154	45,280
NaCl	1,205	1,386	0,673	1,740
Na_2SO_4	1,213	2,264	0,353	1,505
Na_2SO_3	0,145	0,534	—	—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—	0,315	0,593	1,135
SiO_2	2,375	4,090	2,680	3,120
Al_2O_3	1,080	1,503	0,785	1,021
Fe_2O_3	0,877	1,107	1,015	0,724
CaCO_3	11,616	6,636	9,686	5,114
CaO	5,689	5,816	1,695	1,328
CaS	29,783	31,938	33,615	30,985
MgO	—	0,303	0,404	0,295
Kohle	4,425	3,260	3,500	7,370

angewendeten Mischungsverhältnisse (vgl. S. 467) waren folgende:

	I	II	III	IV
Sulfat	100	100	100	100
Kalkstein	106	109	78	73
Kohle mit 10 Proc. Asche . .	55	56	47,5	41
Mactear's Kalk (J. 1879, 310) .	—	—	7,3	7

rend der Monate December 1879, Januar, Februar und März 1880 wurden von den
Revolver-Rohsodalaugen Proben genommen und deren Mischung jede Woche
Dabei enthielt 1 l in g:

	Mittel	Höchste vorgekommene Zahl	Niedrigste
Gesammt Na ₂ O	187,980	198,380	168,950
Na ₂ O als Na ₂ CO ₃	147,930	161,180	131,750
NaO ₂ als NaOH	40,050	47,740	37,200
Na ₂ CO ₃	252,910	275,560	225,250
NaOH	51,680	61,600	48,000
NaCl	10,682	15,503	6,274
Na ₂ SO ₄	2,793	3,755	1,944
Na ₂ SO ₃	0,291	0,543	0,150
Na ₂ S ₂ O ₃	1,327	2,080	0,980
Na ₂ S	4,149	5,043	2,925
Na ₄ FeCy ₆	0,768	1,050	0,510
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	4,656	5,630	3,850

Ausserdem wurden im Februar 1880 täglich Proben der rothen Lauge (II), der rothen Lauge (III) und der causticirten rothen Lauge (IV) genommen. Ende des Monats analysirt. Im Vergleich mit dem Mittel aus den Februar-Analysen der Revolver-Rohsodalauge (I) enthielt 1 l in g:

	I	II	III	IV
Gesammt Na ₂ O	191,270	189,630	158,800	116,850
Na ₂ O als Na ₂ CO ₃	149,270	106,300	81,430	14,440
Na ₂ O als NaOH	42,010	83,330	77,380	102,410
Na ₂ CO ₃	255,200	181,790	139,220	24,690
NaOH	54,200	107,520	99,840	132,140
NaCl	9,719	26,413	19,481	12,650
Na ₂ SO ₄	2,953	11,809	9,143	7,204
Na ₂ SO ₃	0,306	5,603	1,126	2,396
Na ₂ S ₂ O ₃	1,437	6,085	9,693	2,948
Na ₂ S	4,188	8,424	1,262	2,507
Na ₄ FeCy ₆	0,710	2,280	1,500	0,280
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	5,118	6,700	4,610	0,960
Spec. Gewicht	1,279	1,290	1,235	1,170

Die von den Revolversalzen abtropfende rothe Lauge (II) ist durch condensirt etwas verdünnt, mit welchem die Salze zur besseren Reinigung behandelt werden. Die Analyse der rothen Lauge geschah durch Einblasen von Luft mittels eines Körtling'schen Bläses unter Mitanderwendung von Weldon-Schlamm, die Causticirung nach Parnell (J. 1879, 309) bei 3 Atmosphären Druck. Die Analysen bestätigen, dass fast alle Verunreinigungen der Rohsodalauge in die rothe Lauge übergehen, dass beim Oxydiren derselben das Schwefelnatrium in dithionigsaures Natrium sich umwandelt und dass beim Causticiren nach Parnell theilweise wieder Schwefelnatrium und schwefligsaures Natrium bildet. Hierbei scheinen auch Kalk auch Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, anscheinend auch etwas Cyan, mitzunehmen.

Es werden von Jurisch ferner mitgetheilt das Mittel (II), sowie die höchsten und niedrigsten (IV) Werthe aus 20 täglichen Analysen, September 1879, von Revolversalzen der Pechiney (J. 1879, 309) der Runcorn Soap and Alkali Company in Runcorn, gezogen auf 100 Th. Gesammtnatron, welches als Na₂CO₃ und NaOH zugegen ist und gleich aus der Muspratt'schen Fabrik die Analyse eines 16tägigen Durchschnittsmittels der Rohsodalauge von Handöfen, März 1880 (V), sowie das Mittel der Januar-Analyse der Revolver-Rohsodalauge (I):

	I	II	III	IV	V
Na ₂ O als NaOH	21,290	13,320	15,160	8,500	33,570
NaCl	5,930	—	—	—	7,279
Na ₂ SO ₄	1,720	4,142	5,400	2,800	6,042
Na ₂ SO ₃	0,164	—	—	—	0,383
Na ₂ S ₂ O ₃	0,666	1,486	1,630	1,200	1,081
Na ₂ S	2,053	1,433	1,820	0,930	1,359
Na ₄ FeCy ₆	0,358	0,216	0,348	0,174	0,150
SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	2,373	—	—	—	2,730

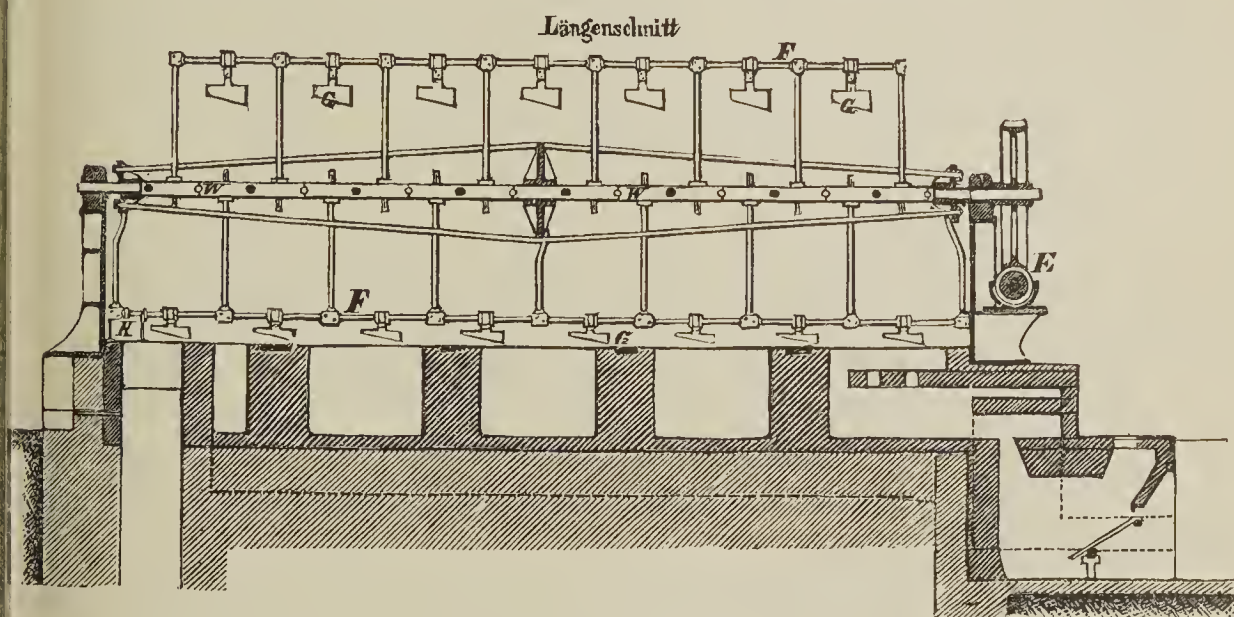
die Rohsodalauge ohne Weiteres bis zur Trockene verdampft, so dass keine Mutterlauge, so bedient man sich oft eines Flammofens. Man stampft zuerst auf der Ofensohle eine Lage Sodasalz fest, damit die einzudampfende Lauge nicht mit den Backsteinen in Berührung kommt. Sobald der Ofen dunkle Rothglühhitze angenommen, lässt man die bis auf die Hälfte verdampfte Lauge in den Ofen fliessen. Durch Umrühren mit eisernen Krücken erhält man das Salz pulverig. Sobald eine genügende Menge Salz erhalten worden ist, hemmt man das Umrühren der Lauge und zieht das trockene Salz aus dem Ofen.

Brown erhielt bei der Analyse von Sodasalz, durch Eindampfen der Rohlauge

	I	II
Natriumbicarbonat	68,907	65,513
Natriumhydrat	14,433	16,072
Natriumsulfit	7,018	7,812
Natriumthiosulfat	2,231	2,134
Schwefelnatrium	1,314	1,542
Chlornatrium	3,972	3,862
Natriumaluminat	1,016	1,232
Natriumsilicat	1,030	0,800
Unlösliche Substanz	0,814	0,974
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,000

Verwenden von überschlägigem Feuer beim Eindampfen der Lauge, so dass ein Theil der in den Rauchgasen enthaltenen Schwefligsäure von der Sodalauge aufgenommen, so dass die Soda minderwerthig wird (vgl. J. 1885, 242). — In der Provinz Preussisch-Sachsen und in Saarau wird nun auf Vorschlag von Thelen das Abkühlen der Sodalaugen in einer halbrunden Pfanne von 1 m Radius und 7 m Länge durchgeführt. An der durch Schnecke *E* (Fig. 404 u. 405) bewegten Welle *W* sind die Schaufeln *F* befestigt, welche freihängende, schrägstehende Schaufeln *G* tragen.

Fig. 404.

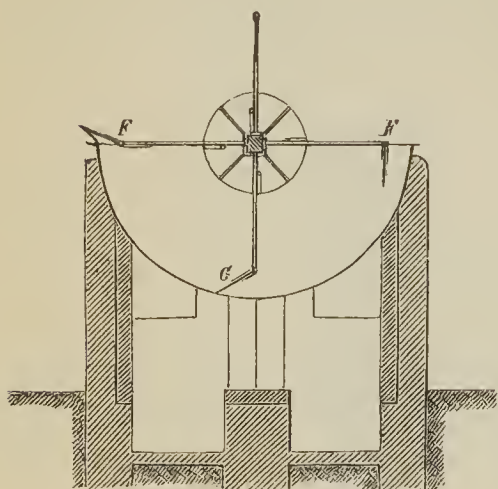


berühren beim Durchgange durch die Lauge den Boden der Pfanne und be-
 Fortschieben des Salzes gegen das Ende hin, wo sie durch eine Schaufel nach
 geschoben werden, um in einem ähnlichen Trockenapparate getrocknet zu werden
 (1875; 1880, 293).

Bei der Darstellung von krystallisirter Soda oder Sodakrystallen,
 10H₂O (mit 63 Proc. Wasser) löst man die calcinirte Soda im heissen Wasser bis zur
 klärt die Flüssigkeit durch Absetzenlassen und lässt sie in eisernen Gefässen bis zum
 stehen, wo die Soda in grossen Krystallen sich absetzt. Nach dem Abtropfenlassen
 man die Masse und lässt sie in einer bis auf 15 bis 18° erwärmten Trockenkammer
 (Vgl. S. 488.)

Soda- und Natronschmelzkessel sollen von anderem Eisen hergestellt Sulfatschalen. Grosse Säurefestigkeit erfordert einen hohen Gehalt an gebundenem Kohlenstoffe, sowie einen geringen Graphitgehalt; grosse Widerstand gegen Alkalien verlangt umgekehrt einen hohen Gehalt an Graphit und einen

Fig. 405.



niedrigen Gehalt an gebundenem Kohlenstoff. In dem ersten Falle muss das Eisen viel Mangan und wenig Silicium, im zweiten Falle viel Silicium und möglichst wenig Mangan halten. Man kann also aus derselben Eisenmischung sowohl gute Sulfatschalen und schlechte Sodakessel oder, das häufigste, mittelmässige Sulfatschalen und mittelmässige Sodakessel giessen. — Schmelzende Alkalien lösen gebundenen Kohlenstoff mit dunkelbrauner Farbe, ferrosilicium als mangansaures, Phosphor als phosphorsaures Salz. Je mehr von diesen Stoffen vorhanden ist, desto stärker wird das Eisen angegriffen. Graphit und Silicium werden jedoch von Alkalien sehr leicht gegriffen. Um die Alkalifestigkeit einer Gusseisenprobe zu bestimmen, werden 5,6 g desselben mit 6,2 g Aetzkali und 9,4 g Aetzkali bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, die Probe in Wasser gelöst und der Gewichtsverlust des Eisens bestimmt. Zur Bestimmung der Säurefestigkeit will Föhr

in schmelzendes saures schwefelsaures Kalium legen. 5,6 g einer Sulfatschale sollen höchstens 25 Proc. verlieren. (J. 1886, 295.)

Verwerthung der Leblanc-Sodarückstände¹⁾. Diese Rückstände sind die grösste Schattenseite des Leblanc'schen Verfahrens betrachtet worden. Die Menge von Schwefel, welche in die Fabrikation eingetreten, ist in diesen Rückständen untergegangen. Jede Tonne Alkali gibt $1\frac{1}{2}$ t trockenen Rückstand und die Weise erzeugten gewaltigen Massen werden vielfach in der Nähe der Fabriken gehäuft, wo sie oft ganze Berge bilden. Diese Rückstände entwickeln bei heissem Wetter bedeutende Mengen von Schwefelwasserstoff, entzünden sich zuweilen (J. 1880, 295; 1882, 348; 1883, 258 u. 326; 1884, 266, 307 u. 1218; 1888, 33; 1889, 422; 1890, 467 u. 491; 1891, 370.) durch Regen und Tagewässer werden grosse Mengen einer gelb gefärbten, schwefelhaltigen Flüssigkeit ausgelaugt, welche durch Brunnen und Wasserläufe verunreinigen²⁾.

Chance gibt folgende im Juni 1882 ausgeführte Analysen von Sodarückständen (s. Tabelle S. 475.)

Erst seit dem J. 1863 etwa wird Schwefel aus Sodarückständen in regelrechten Betrieben gewonnen, namentlich nach dem Verfahren von Guckelberger (in L. Mond in verbesserter Form in die Praxis eingeführt), von Schaffner (in L. Mond von P. W. Hofmann (in Dieuze) und von M. Schaffner und W. Helbig (in L. Mond).

Das ältere Schwefelregenerationsverfahren von M. Schaffner fasst die Darstellung der schwefelhaltigen Lauge, die Zersetzung der erhaltenen Lauge und die Fällung des Schwefels.

Zur Darstellung der schwefelhaltigen Lauge werden die Sodarückstände einer Woche an der Luft unterworfen, indem man dieselben in grosse Haufen aufstürzt. Der Haufen setzt sich nach einiger Zeit und es beginnt die Bildung von Polysulfureten und bei weiterer Zeit die Bildung von thioschwefelsauren Salzen. Nach einigen Wochen hat der Haufen eine gelbgrüne Farbe und er ist zum Auslaugen reif. Er wird aufgehackt, die grösseren Klumpen zerschlagen, bleibt noch etwa 24 Stunden an der Luft liegen, wo dann die gewünschte Lauge vollständig wird. Das Auslaugen geschieht mit kaltem Wasser wie beim Auslaugen von Soda, so dass man es am Schlusse nur mit concentrirten Laugen zu thun hat. Dann w

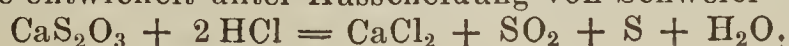
1) J. 1880, 295; 1882, 348; 1883, 258 u. 326; 1884, 266, 307 u. 1218; 1888, 33; 1889, 422; 1890, 467 u. 491; 1891, 370.

2) Vgl. Ferd. Fischer: Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Benutzung mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer. (Berlin, 1891.)

Erhalten	Gaskell, Deacon and Co., Widnes	British Alkali Co., Widnes	Netham Chemical Co., Bristol	Radcliffe Chemical Co., Manchester	Jas. Muspratt and Sons, Widnes	Jarrow Chemical Co., South Shields	C. Tennant and Co., St. Rollox Glasgow	J. C. Gamble and Sons, St. Helens	Chance Brothers, Oldbury bei Birmingham	
	Re- volver	Re- volver	Re- volver	Re- volver	Hand	Re- volver	Re- volver	Hand	Hand	
Menge :										
... ..	100,0	100,0	100,0	100,0	—	100,0	—	100,0	100,0	100,0
... ..	86,0	86,0	95,5	105,0	—	100,0	—	105,0	105,0	105,0
... ..	40 bis 42	40,0	53,4	33,33	—	57,0	—	57,5	65,0	65,0
im Rückst.	26,33	24,29	23,52	22,66	20,73	17,94	18,84	19,47	17,22	18,04
gewinnbar	25,28	23,87	23,10	21,30	19,87	17,83	17,59	17,17	15,59	16,83
„ Proc.	96,02	98,27	98,21	94,00	95,85	99,39	93,36	88,19	90,53	93,29
Stand :										
Carbonat .	3,16	2,57	—	0,45	—	—	—	3,69	1,63	1,97
Oxyd . .	—	—	1,47	—	—	—	1,17	—	—	—
Hydrat . .	—	—	—	—	—	1,88	—	—	—	—
Carbonat .	21,19	28,10	20,07	38,14	35,26	27,92	28,41	23,64	38,81	36,92
Hydrat . .	Spur	—	5,92	7,62	—	8,60	4,90	8,89	9,53	8,95
Sulfid . .	56,89	53,77	52,03	47,97	44,75	40,16	39,62	38,67	35,12	37,90
Thiosulfat .	1,07	—	—	—	—	—	1,19	2,85	1,49	0,68
Sulfat . .	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sulfat . .	Spur	—	Spur	—	3,76	—	2,13	0,91	—	0,20
Calcicat . .	3,53	1,47	—	—	—	2,96	—	4,19	—	—
... ..	7,20	9,62	13,69	0,30	5,72	12,33	8,03	5,86	6,27	7,04
Carbonat .	—	—	—	—	—	—	1,35	0,98	—	—
Oxyd . .	—	—	0,60	—	0,42	2,13	—	—	—	Spur
... ..	1,02	0,74	1,98	—	2,45	2,13	8,62	1,01	0,13	0,34
... ..	1,65	1,16	1,16	3,74	—	0,29	0,70	2,16	2,76	2,44
Hydroxyd .	—	—	—	—	1,64	—	—	—	—	—
... ..	—	—	1,50	—	—	—	—	—	1,21	1,34
... ..	2,82	0,89	2,09	2,51	6,00	0,66	3,98	7,41	2,61	1,79
Gesamt	98,53	98,32	100,51	100,73	100,00	99,06	100,10	100,56	99,56	99,47
Rest des Rückst. .	29,20	29,41	27,50	—	—	—	—	—	30,40	29,96

Stände noch einmal oxydirt, indem man sie in 1 m tiefe und ebenso breite Gruben bringt, die den Auslaugekästen liegen, oder im Auslaugegefäß liegen lässt und die zweite Oxydation durch beschleunigt, dass man mit einem Gebläse die Gase aus einem Kamin, in welches man Anlagen einmündet, unter den doppelten Boden des Auslaugegefäßes führt. Diese Oxydation ist eine sehr energische, indem in 8 bis 10 Stunden der Process vollendet und sodarückstände zum Auslaugen reif ist. Je nach Beschaffenheit der Sodarückstände kann die Oxydation mehrfach wiederholen. Die Rauchgase wirken auf das Schwefelcalcium zersetzend ein, dass Polysulfuret und thioschwefelsaures Salz entsteht. Die Laugen der ersten Oxydation bestehen hauptsächlich aus Polysulfuret neben thioschwefelsauren Salzen; in den Laugen von der zweiten Oxydation ist das thioschwefelsaure Salz vorherrschend und in den Laugen der dritten Oxydation enthalten noch mehr thioschwefelsaures Salz. Sämmtliche Laugen vereinigen sich in einem gemeinsamen Behälter.

Die Zersetzung der Lauge mit Salzsäure geschieht in geschlossenen Apparaten aus Eisen oder Stein. Die Zersetzung beruht darauf, dass thioschwefelsaures Calcium durch Schwefligsäure entwickelt unter Ausscheidung von Schwefel

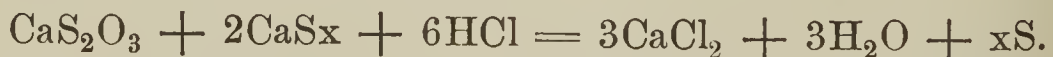


Ferner, dass Schwefligsäure das Polysulfuret unter Ausscheidung von Schwefel in th saures Calcium verwandelt



Durch Titrirung wird die Schwefellauge auf ihren Gehalt an Polysulfuret und thioschw Salz geprüft und darnach der Sodarückstand schwächer oder stärker oxydirt. Der d von Salzsäure gefällte Schwefel wird mit so viel Wasser in einen gusseisernen ges Kessel gebracht, dass die Masse eine breiartige Beschaffenheit hat; man lässt sod einströmen, welcher einen Ueberdruck von $1\frac{3}{4}$ Atmosphären hat. Es schmilzt auf d der Schwefel unter Wasser, die an dem Schwefel haftende Chlorcalciumlauge wird v aufgenommen und der Gyps ist als feines Krystallpulver im Wasser vertheilt. Der un geschmolzene Schwefel sammelt sich im tiefsten Theil des Kessels an und kann nun und in die gewünschten Formen gegossen werden. Ist aller Schwefel abgeflossen, so dann das gypshaltige Wasser ab, da Schwefel und Wasser sich scharf nach dem spe scheiden. Gleichzeitig mit dem Schwefel gibt man eine kleine Menge Kalkmilch in de kessel, um etwa noch vorhandene freie Säure unschädlich zu machen. Auf diese Wei man etwa 50 bis 60 Proc. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels in Form v Schwefel. Auf 1 Th. Schwefel werden 2 bis 2,5 Th. Salzsäure gebraucht. Das Ver wegen Preissteigerung der Salzsäure wohl allgemein wieder aufgegeben.

Mond's Regenerationsverfahren. Guckelberger bemerk durch Oxydation und Auslaugung der Sodarückstände Lösungen erhalten welche nicht nur Thiosulfate, sondern auch Polysulfide in grosser Menge enthiel welche mit Säuren einen reichlichen Niederschlag von Schwefel gaben. Die e wurden im Auftrage Guckelberger's in Ringenkuhl von L. Mond au dann von Mond selbständig weitergeführt. Die Sodarückstände bleiben in laugekästen, deren Zahl verdreifacht wird. Der zwischen den beiden Böden b Raum steht durch ein Rohr mit einem Gebläse in Verbindung, dessen Arbeit in dem Rohre befindliches Register regulirt werden kann. Sobald die letzte S abgezogen worden ist, bläst man Luft ein. Die Rückstände erhitzen sich b beschleunigten Oxydation bedeutend (bis auf 94°), sie entwickeln Wasserdäm an der Oberfläche derselben erscheinen weisse glänzende Flecken. An der M entwickelten Wasserdämpfe, der Anzahl der Flecken und der Temperatur d stände erkennt man, wenn der erforderliche Oxydationsgrad eingetreten i Rückstände werden dann mit Wasser zugedeckt und einer methodischen Au unterworfen. Die bei den verschiedenen Auslaugungen gewonnenen Flüs werden gesammelt und dann in den Schwefelfällapparat übergeführt. Das des Schwefels geschieht mittels Salzsäure in einem hölzernen, mit Deckel versch Gefässe, in welchem sich eine Rührvorrichtung befindet, und welches mit einer rohr für entwickelte Gase, sowie mit einem Rohre zum Einlassen von Wasserd sehen ist. Man lässt abwechselnd Salzsäure und Schwefellauge eintreten. setzung erfolgt ohne jede Entwicklung von Schwefelwasserstoff oder von Schwe wenn man hierbei bestimmte durch die Praxis in jedem einzelnen Falle zu best Verhältnisse festhält. Nach Mond wäre dies der Fall, wenn die Aequivalen der Schwefellauge befindlichen Thiosulfate auf der einen sich zu denen der Po auf der andern Seite wie 1:2 verhalten; er setzt dabei voraus, dass die Ze dieser Verbindungen durch Salzsäure fast ausschliesslich nach der folgenden G erfolge:

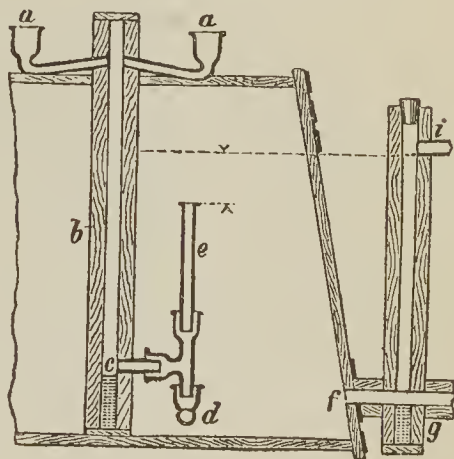


Die Temperatur der Flüssigkeit in dem Schwefelfällapparat soll nicht u sinken und nicht über 60° steigen; im ersten Falle setzt sich der gefällte e nur schwierig vollständig ab, im zweiten werden grössere Mengen von Gyps welche sich dem Schwefel beimischen. Die zersetzten, neutral gewordenen werden in Klärbehälter abgezogen. Der auf dem Boden desselben sich ansa Schwefel wurde früher nach dem Auswaschen getrocknet, und direct geschmolz

an Lauge und oxydirten Rückstand in Berührung lässt, um so mehr Sulfid löst, so stärker kann man oxydiren, ohne bei derselben Stärke der Lauge diese zu erhalten. Man laugt aus (2 bis 3 Stunden ohne Schaden für die weitere Tauglichkeit des Rückstandes) und hält dabei die Lauge so, dass sie eben ein weniges an ist; denn je schwächer die Lauge, um so reicher an Sulfiden ist sie, je um so reicher an Hyposulfit; je mehr man also oxydirt, um so schwächer muss die Lösung halten. Man arbeitet mit einer Lösung von 16° Tw. (heiss). Die Lauge muss mit Abgangdampf auf 80 bis 90° gehalten werden, da sich sonst der Rückstand in nicht leicht filtrirbarer Form bildet. Aus dem Zersetzer fliesst die Lauge durch Rohr *f* (Fig. 406) auf die Filter und

entweder direct, bei *i* durch Ueberlauf. Im Inneren des Zersetzers ist ein durchbohrter Balken *b* seitlich aufgestellt und steht durch die Oeffnung *c* mit der aufsteigenden Thonröhre *e* in Verbindung. Durch die gebogenen Thonröhren *a* fliessen Lauge und Säure hydraulischem Verschluss zusammen, mischen sich auf dem Wege nach *e* und werden in die obere Schicht des Zersetzers entleert, um nach vollständiger Durchmischung mit dem mechanischen Rührwerk unten im Zersetzer auf die Filter abzufließen. Die rechtwinklig gebogene Thonröhre *d* mündet durch die Wand des Zersetzers in eine Rinne. Gewöhnlich ist sie mit einem

Fig. 406.



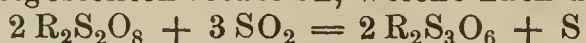
der mit Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen und wird nur beim Entleeren des Zersetzers benutzt. Man lässt den halben Inhalt desselben ausfließen, durch die Rinne *d*, um die Röhre *b* und *c* zu entleeren, damit sie sich nicht durch Absetzen von Kalkflocken verstopfen können (J. 1882, 354).

Ein Zylinder bläst man in gelben Laugen von Sodarückstand mittels eines Körtling'schen Blasebalgs bis zu dem Punkte ein, wo bei Behandlung mit Säure weder H_2S , noch SO_2 abgeht und lässt dann die Zersetzung mit Salzsäure folgen. An dieser wird aber viel erschwert, während der Oxydationsoperation ungefähr $\frac{1}{4}$ des Kalkes durch Oxydation von CaS in einen sehr dichten Zustand niedergeschlagen wird und leicht abfiltrirt werden kann, während bei der Behandlung mit reicherer Sulfide entstehen.

Schwefelregeneration von P. W. Hofmann. Dieses in der Sodafabrik zu Dieuze angewandte Verfahren in den Jahren 1864 bis 1866 ausgebildete Verfahren bezweckte die Wiedergewinnung von Schwefel aus den Sodarückständen und die Wiederbelebung des Mangans aus den bei der Sulfatfabrikation abfallenden sauren Manganlaugen. (J. 1869, 185). Das Verfahren ist folgendes.

Über den Verlauf des Oxydationsprocesses, sowie über die Natur, namentlich der in Sulfidlaugen vorkommenden Polysulfide, wichen die Ansichten der Chemiker von einander. Nach P. W. Hofmann und E. Kopp soll das in den Sodarückständen enthaltene Ammoniumsulfuret durch den Sauerstoff der Luft zunächst in Aetzkalk und Calciumbisulfuret übergeführt werden. Die erstere dieser Verbindungen würde durch die Kohlensäure der Luft in Calciumcarbonat umgewandelt, das Bisulfuret sofort zu thioschwefelsaurem Kalk übergeführt. Letzterer sollte durch die bei der Oxydation eintretende Temperaturerhöhung alsbald in schwefligsauren Kalk gespalten, und dieses durch weitere Oxydation in Gypssulfat übergeführt werden. Der frei gewordene Schwefel soll sich dann mit vorhandenem Schwefel (als S und CaS_2) zu den Calciumpolysulfureten CaS_4 und CaS_5 verbinden. Bei dem Auslaugen der Laugen würden darnach vorwiegend Calciumthiosulfat neben geringen Mengen des fast unlöslichen Calciumsulfits, sowie Calciumtrisulfuret und Calciumtetrasulfuret von dem Wasser aufgefällt werden. Nach Mond sind ausser Calciumthiosulfat wesentlich Calciumbisulfuret und Ammoniumsulfuret in den Laugen anwesend. Nach Stahlschmidt zersetzt Salzsäure zu Ammoniumsulfureten unter Schwefelabscheidung und Bildung von Schwefelwasserstoff, welcher die vorhandenen Sulfite in Thiosulfate überführt. Fügt man nun neue Mengen von Salzsäure hinzu, so wird aus einem Theile des gelösten Thiosulfates unter Schwefelabscheidung Schwefligsäure

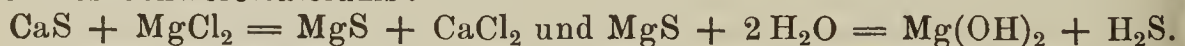
frei, welche auf unzersetztes Thiosulfat einwirkt, dieses nach einer längst bekannten, zuerst für die Alkalimetalle festgestellten Reaction, welche nach der Gleichung



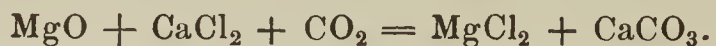
erfolgt, in Trithionat verwandelt. Sobald Salzsäure im Ueberschuss vorhanden ist, Schwefligsäure auf und gleichzeitig zerfällt das früher gebildete Trithionat, besonders erwärmt, in Schwefligsäure und Calciumsulfat. G. Lunge (J. 1878, 294) zeigt, dass ein Gemisch von Thiosulfaten und Polysulfureten plötzlich mit einer grösseren Menge versetzt und die Flüssigkeit zugleich stark rührt, auch Schwefligsäure und Schwefel neben einander auftreten und sich unter Bildung einer geringen Menge von Pentathion (Tetrathionsäure) zu Wasser und freiem Schwefel zersetzen können. Die Pentathion bei dem Erhitzen und bei Gegenwart freier Salzsäure wieder unter Abscheidung von Schwefligsäure und Schwefelsäure zerfallen, d. h. zur Bildung weiterer Mengen von Anlassung geben.

Nach Divers findet, wenn feuchter Sodarückstand der Luft ausgesetzt wesentlich nur Hydratation des Calciumsulfides statt. Die wichtigsten dieser Hydratationen sind: das Calciumhydrosulfid, ein farbloses krystallinisches Salz, welches an der Luft schnell zu Calciumhydrat und Calciumhydroxyhydrosulfid zersetzt. Calciumhydroxyhydrosulfid, $CaSH \cdot OH \cdot 3aq$, fällt aus einer Lösung von Calciumsulfid, welche mit Kalk- und Zuckerlösung versetzt ist. Die Verbindung entsteht ebenfalls, wenn Kalkhydrat in eine Lösung von Calciumsulfhydrat gebracht wird und wenn man Kalkhydrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. In Lösung zersetzt sich die Verbindung bald unter Abscheidung von Kalkhydrat. In einer concentrirten Lösung von Calciumsulfhydrat ist die Verbindung unlöslich und wird dann nicht durch Wasser zersetzt. Das Calciumsulfid im Sodarückstand zerfällt zuerst in Calciumhydroxyhydrosulfid über und dieses ist die Quelle von Calciumsulfhydrat. Erstere Verbindung in Calciumsulfhydratlösung unlöslich ist, so können bei der Auslaugung Sodarückstände nur verdünnte Lösungen erhalten werden. Concentrirte Sulfhydratlösungen entwickeln leicht Schwefelwasserstoff unter Bildung von Calciumhydroxyhydrosulfid. Beide Thatsachen haben bis jetzt alle Versuche, den grössten Theil des Schwefels im Sodarückstand auf billige Weise durch Auslaugen in Lösung zu bringen, vereitelt.

Während nach den Verfahren, welche auf der Oxydation des Schwefelcalciums beruhen, nur die Hälfte Schwefel gewonnen wird und aller Kalk nebst der anderen Hälfte Schwefelcalcium Sodarückstand zweiter Ordnung zurückbleibt, gewinnen Schaffner und Helbig¹⁾ aus Sodarückständen und Schwefligsäure unter gleichzeitiger Gewinnung des Schwefels verbundenen Erden als Carbonate beruht auf der Verwendung des Chlormagnesiums zum Zersetzen des Schwefelcalciums:



Das Chlormagnesium wird wiedergewonnen, indem der aus Magnesia, Chlorcalcium und übrigen Bestandtheilen des Sodarückstandes bestehende Rückstand von der Einwirkung des Chlormagnesiums auf Schwefelcalcium nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs unter der Wirkung von Kohlensäure ausgesetzt wird, wodurch kohlensaurer Kalk und Chlormagnesium entstehen:



Der Schwefelwasserstoff wird mittels Schwefligsäure in Schwefel übergeführt:



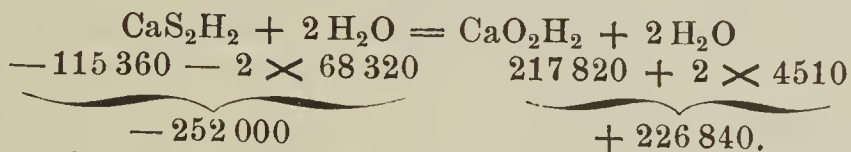
Hierbei bilden sich aber nicht nur Schwefel und Wasser, sondern auch Tetrathionsäure u. dgl. Diese schädliche Nebenreaction wird vermindert durch Verwendung von Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlösungen. Welche Wirkung diese Chlorverbindungen auf die Reaction einnehmen, ist noch nicht festgestellt; doch steht fest, dass auf den Schwefel, welcher vorhanden, etwa 1 Aeq. Chlorcalcium oder Chlormagnesium erforderlich ist. Die Zersetzung der Sodarückstände mit Chlormagnesium geschieht in grossen eisernen geschlossenen Behältern, welche mit einem Rührwerk versehen sind. Es wird entweder der Sodarückstand nach und nach in die gesammte zur Füllung eines Entwicklers erforderliche Menge Chlormagnesium eingeführt oder man lässt das Chlormagnesium zum gesammten Sodarückstand fliesen oder beide Stoffe werden in äquivalenten Mengen gleichzeitig nach und nach in den Entwickler eingeführt. Ein Entweichen von Schwefelwasserstoff wird dadurch vermieden, dass den Entwicklern und den Zersetzungsgefässen kein Druck entstehen kann; ferner wird durch die Gegenwart von Schwefelwasserstoffzersettern stets eine grössere Menge von Schwefligsäure vorrätig gehalten, als dem zuströmenden Schwefelwasserstoff aus den Entwicklern entspricht. Nach

1) J. 1878, 419; 1879, 273; 1882, 359; 1883, 258.

von Schaffner soll die Magnesia zum Zerlegen der Salmiaklaugen der Ammoniak-
n verwendet werden.

C. Opl soll der Schwefel durch Behandlung von Sodarückstand mit Schwefel-
gas als Calciumsulfhydrat in Lösung gebracht werden. Diese Lösung wird
in anderen Patente von H. v. Miller und Opl eingedampft, wobei sie sich in
Wasserstoff und freies Calciumhydrat zersetzen soll. (J. 1885, 246.) Das Ver-
fahren wurde von der Fabrik Rhenania eingeführt, da durch die Erhöhung der Salzsäure-
Schwefelgewinnung aus Sodarückständen nach Schaffner und Mond
erleichtert worden war (J. 1887, 538).

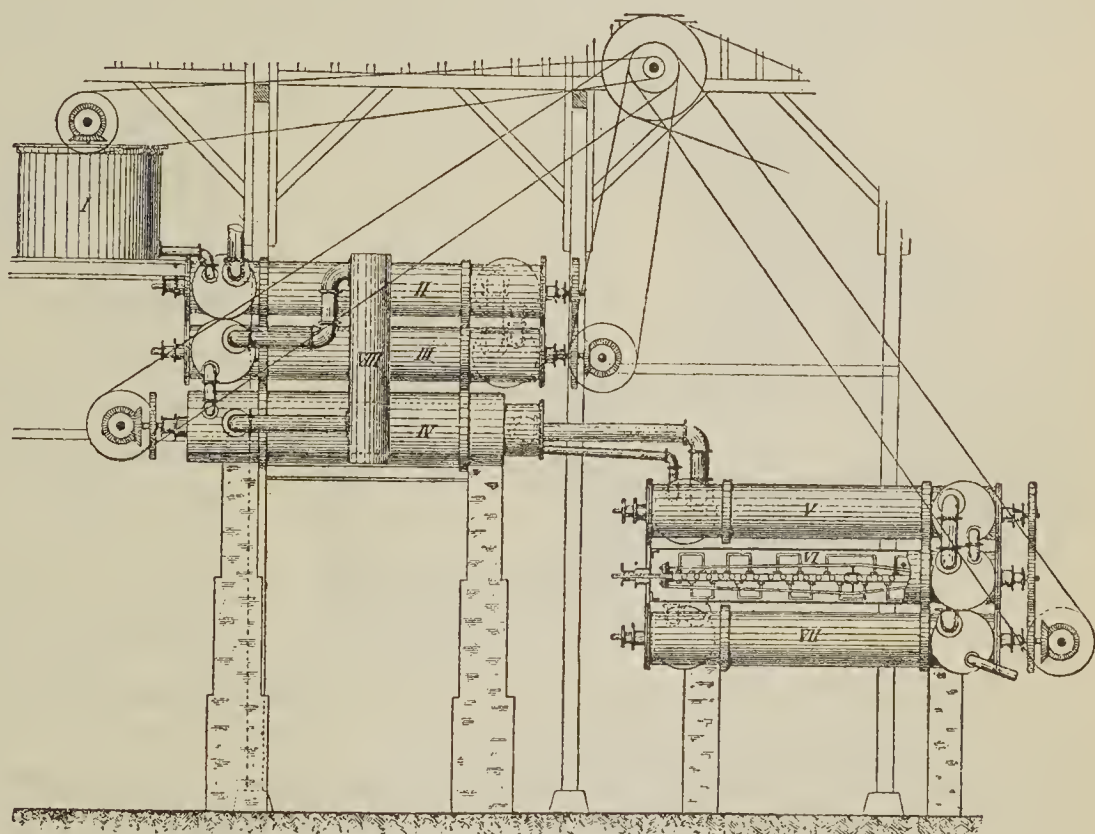
R. Hasenclever wurde der Wärmeverbrauch aus folgender thermochemischer
Berechnung geschätzt:



64 k als H_2CaS_2 vorhandenen Schwefels sind also 25 160 w zur Leistung der chemi-
schen Zersetzung zuzuführen oder für 100 k Schwefel = 40 000 w. Gibt nun 1 k aschenhaltige
Schwefel 6000 nutzbare w, so werden für 100 k Schwefel 8 k Steinkohlen ermittelt.

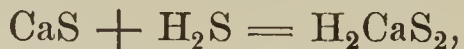
Versuche von dem v. Miller-Opl'schen Verfahren wurden in grossem
Maßstab ausgeführt. Der angewandte Apparat besteht aus horizontalen cylindrischen
Apparaten mit Rührwerk (Fig. 407). Der Sodarückstand gelangt
in den Mischapparat I, wo er mit Wasser aufgeschlämmt, und dann weiter in
Apparate II und

Fig. 407.



der Einwir-
Schwefel-
ausgesetzt
Calciumsulf-
steht. Der
IV ist mit
Dampfmantel
Die drei
Apparate V,
dienen zum
Erwärmen der im
Vorwärm-
Calciumhydrat-
Mantels Wasser-
Der Dampf
das untere
in VII ein,
durch dasselbe
überhalb der
und dann
Apparate VI und V in gleicher Weise. — Der entwickelte Schwefelwasserstoff nebst
flüssigen Wasserdampf gelangt dann in den Mantel des sog. Vorwärmers IV,
dessen Cylinder mit einem Rührwerk versehen ist, und der zur Zersetzung vor-
bereite Calciumsulfhydratlauge enthält, während im Mantel die aus den Zer-
setzern herkommenden Gase (Wasserdampf und Schwefelwasserstoff) circuliren
die Lauge erwärmen, indem sie sich abkühlen. Die erwärmte Lauge durchfließt
dann die Zersetzer V, VI, VII. Aus dem Mantel des Vorwärmers
gehen die Gase in einen aus Röhren zusammengesetzten Wasserkühler, damit
schon theilweise im Mantel des Vorwärmers condensirten Wasserdampfes

zurückgehalten wird. Es entsteht alsdann Schwefelwasserstoff, der die Gefässe III und II durchstreicht, welche aus dem Mischapparat I mit gleichem Sodarückstand und Wasser beschickt werden. Hier wird die Hälfte des Schwefelstoffs verbraucht, um das in Wasser vertheilte Schwefelcalcium zu lösen:



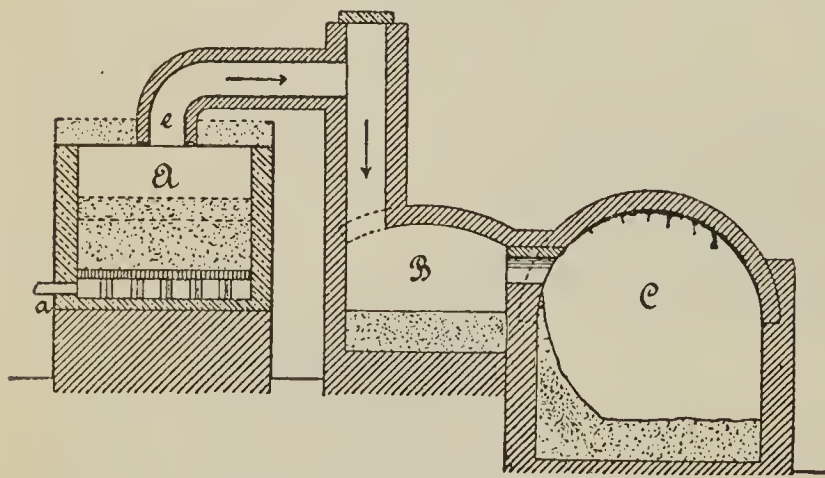
die andere Hälfte aber entweicht aus Apparat II, um weiter nutzbar zu werden:



Die angestellten Versuche haben zunächst ergeben, dass sich sämtliches Calcium des Sodarückstandes in den Rührapparaten leicht mit Schwefelwasserstoff als Calciumsulfhydrat lösen lässt. Es findet hierbei Wärmeentwicklung statt, die Absorptionsrührer mit Wasser gekühlt werden müssen. Man erhält leicht bei 28° B. mit 212 g Schwefel im Liter. Bei Zersetzung der Lauge mit Wasser tritt aber nur im Anfang bei starker Lauge eine genügende Reaction ein. Mit der Zeit, die Zersetzung der Laugen fortschreitet, um so langsamer findet die Entgasung statt. Es hat sich ergeben, dass zwar die Gewinnung des grössten Theiles des Calciumsulfhydratlaugen enthaltenen Schwefelwasserstoffs möglich ist, jedoch der Verbrauch an Kohlen zur Dampferzeugung fast 90 mal so gross ausfällt, als nach einer oberflächlichen thermochemischen Betrachtung zu erwarten war. (J. 1888, 388; 1889, 426; 1890, 495; 1891, 373.)

Besonders beachtenswerth ist das neue Verfahren von Chance¹⁾, die Ausführung der Reaction: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ zum Zwecke hat. Nach mehreren Versuchen gelang dieses dadurch, dass der Schwefelwasserstoff, gemischt mit der obigen Zersetzungsgleichung genau entsprechenden Luftmenge durch Rohr *a*

Fig. 408.



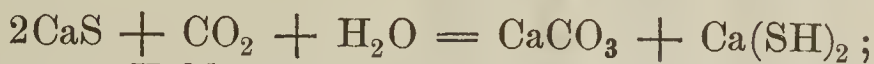
unter den durchbrochenen Ziegeln des kreisrunden Ofens *A* geleitet wird. Das Gasgemisch durchzieht eine Schicht von Ziegelbrocken und dann eine Schicht von Eisenoxyd, wo die Oxydation des Schwefelwasserstoffs vermittelt wird. Die bei der Reaction entwickelte Wärme reicht aus, um den Ofen *A* auf Dunkelrothglut zu erhitzen, so dass die Umsetzung fast vollständig ist. Das Gemenge von Schwefelwasserstoffdampf, Wasserdampf und Schwefel entweicht durch Rohr *e* in die gemauerten Kammern *B* und *C*.

Im Raum *B* sammelt sich am Boden der ersteren flüssiger Schwefel an, welcher zeitweilig abgehoben wird. In dem Raum *C* lagern sich Schwefelblumen ab. Die entweichenden Gase werden zur Beseitigung der noch darin enthaltenen kleinen Mengen von Schwefelwasserstoff und Schweflige Säure durch einen Reiniger geleitet, bevor sie in die atmosphärische Luft entweichen.

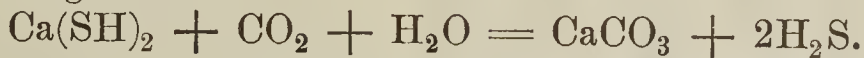
Da der Erfolg dieses Verfahrens in erster Linie davon abhängt, dass das Sauerstoffgas genau äquivalent mit derjenigen des Schwefelwasserstoffs ist, so ist die Reinigkeit des letzteren aber bei Anwendung von unreiner Kohlensäure ausserordentlich schwankend, so kam es in erster Linie darauf an, die letztere von möglichst gleichbleibender Beschaffenheit zu erhalten. Dies gelang durch Benutzung der Ammoniak soda gemachten Erfahrungen, wobei man im besten Falle Kalium

1) J. 1888, 388; 1889, 426; 1890, 495; 1891, 373.

Proc. Kohlensäuregehalt erzielt. Selbst hiermit bekam man aber bei allen Versuchen zur Zersetzung des Sodarückstandes nur Gasgemische mit sehr ungleichen Mengen von Schwefelwasserstoff und mit sehr grosser Beimengung von Gasen. Chance ist es nun gelungen, diese Beimengung bedeutend zu vermindern und sehr gleichmässig zu machen, so dass man mit Sicherheit auf Schwefelsäure arbeiten kann. Er bedient sich dabei der schon seit längerer Zeit bekannt, auch von Opl und v. Miller benutzten Reaction, wonach die Kohlensäure auf Sulfcalcium in Gegenwart von Wasser in der Art wirkt, dass zuerst Calciumcarbonat entsteht:



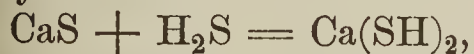
Ein Ueberschuss von Kohlensäure wird das Sulfhydrat zersetzt und sämtlicher Wasserstoff ausgetrieben:



Der Sodarückstand wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht, den man durch eine Siebröhre der gröberen Theile durch ein Sieb gehen lässt, dann in hohe Cylinder gefüllt, durch welche Kalkofengase hindurchgepumpt werden. Eine Batterie von vier Cylindern, 4,5 m hoch und 1,8 m im Durchmesser, genügt zur Behandlung des Sodarückstandes von der wöchentlichen Verarbeitung von 300 t Sulfat. Die Kohlensäure gelangt durch Rohr *f* (Fig. 409) und weiter durch *g* in die einzelnen Cylinder bis zum Siebboden *b*. Zur Verbindung der einzelnen Cylinder in der Reihenfolge 1, 2, 3, 4... dient Rohr *h*, und Rohr *i* zur Verbindung derselben in umgekehrter Reihenfolge.

Das Schwefelwasserstoffgas wird durch Rohr *s* in ein Gasometer geleitet. Zur Herstellung verschiedener Verbindungen und Verschlüsse dienen die Hähne *l*, *o*, *m*, *q*, *n*, *r* und *u*, zum Befüllen und Entleeren der Cylinder die Hähne *d*.

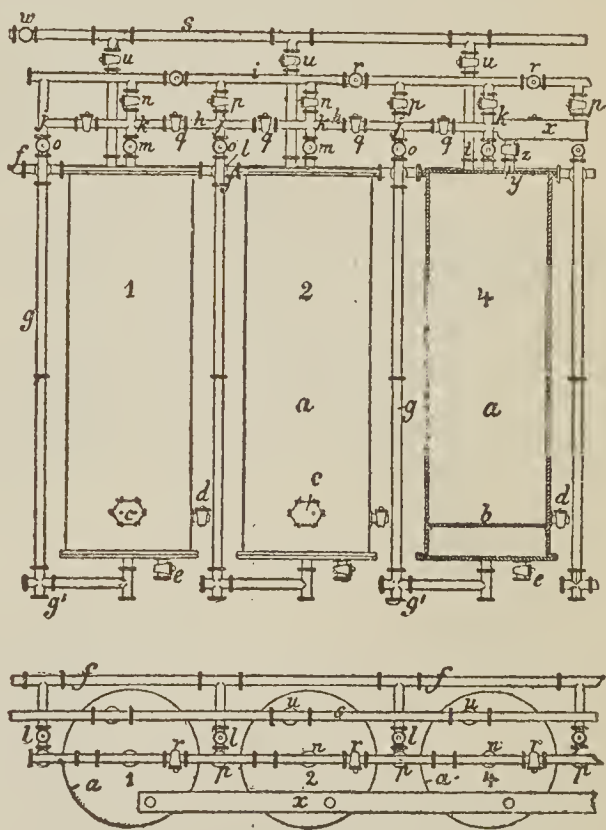
Zu einem beständigen Betrieb sind mindestens drei Cylinder nothwendig: der erste wird mit Wasser gefüllt, der zweite liefert das Schwefelwasserstoffgas, während der dritte das Gas in die Gasleitung lässt. In dem ersten Gefässe wird die Kohlensäure zunächst den freien Kalk sättigen, und nach den obigen Reactionen, Schwefelwasserstoff austreiben. Letzterer trifft, indem er durch die Gasleitung fortgetrieben wird, auf neuen Sodarückstand und wird dort unter Bildung von Calciumsulfhydrat absorbiert:



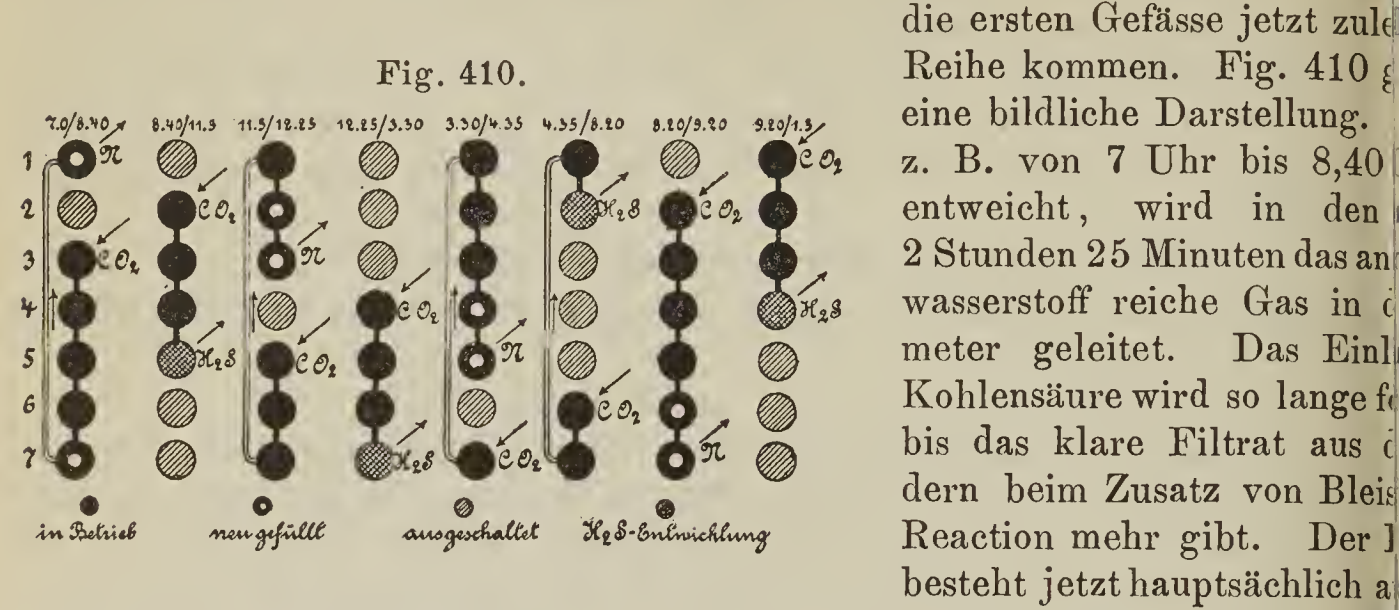
Während eine Zeit lang die entweichenden Gase in einem Gefässe von CO_2 und H_2S enthalten und

mit Wasser gelassen werden können, wobei man sie zur Sicherheit durch Kupferoxyd- oder Kalk-Reiniger gehen lässt. Auf diesem Wege kann man sich von bedeutenden Mengen von nutzlosen Gasen entledigen. Natürlich wird mit der Zeit auch hier Schwefelwasserstoff in mehr als Spuren erscheinen. Man merkt dies, wenn in einem der Zwischengefässe das beim Oeffnen eines Hahnes ausströmende Gas schon genug Schwefelwasserstoff enthält, um sich entzünden zu lassen. Dann wird die Gasleitung umgestellt; man schliesst die Ableitung aus dem letzten Gefässe gegen die Luft und öffnet die Leitung aus dem Zwischengefässe, in dem eben schon schwefelwasserstoff reiches Gas vorhanden ist, zu einem Gasometer. In dieses

Fig. 409.



werden sie eingeleitet, so lange sie noch genügend reich an Schwefelwasserstoffgas sind. Hat dies aufgehört, so schliesst man wieder ab, und da inzwischen der Sodarückstand in den ersten Gefässen vollständig entschwefelt, herausgenommen und durch frischen Sodarückstand ersetzt worden ist, so kann der Process von vorn anfangen, wobei die ersten Gefässe jetzt zuletzt in der Reihe kommen. Fig. 410 gibt eine bildliche Darstellung.



z. B. von 7 Uhr bis 8,40 Uhr. In dieser Zeit entweicht, wird in den ersten Gefässen der Sodarückstand in 2 Stunden 25 Minuten das an sich schwefelwasserstoffreiche Gas in einem Meter geleitet. Das Einleiten des Gasen Kohlendioxid wird so lange fortgesetzt, bis das klare Filtrat aus den Gefässen hervorgeht, sondern beim Zusatz von Bleisulfid keine Reaction mehr gibt. Der Sodarückstand besteht jetzt hauptsächlich aus saurem Kalk in Schlammform mit 2,5 bis 3 Proc. Natron im Zustande von Bleisulfid, welches zu nützlicher Verwendung kommt, wenn man diese Masse zum Sodaprodukt benutzt. Eine andere nützliche Verwendung ist diejenige für Cement, und in dieser Hinsicht ist der Rückstand tauglicher als derjenige des Schaffner-Helbig-Verfahrens, wie es die folgenden Analysen zeigen:

	Kalkrückstand vom Schaffner-Helbig-Verfahren 1883				Desgl. vom C... Verfahren	
Calciumcarbonat	75,62	79,32	76,48	71,14	84,79	87,16
Calciumsulfat	4,60	3,89	4,62	4,52	0,36	0,49
Calciumchlorid	0,36	0,25	0,30	1,51	—	—
Calciumsilicat	—	—	—	—	1,91	2,30
Magnesiumcarbonat	0,60	1,77	0,70	—	1,34	1,03
Magnesia	2,50	1,67	2,85	3,20	—	—
Magnesiumchlorid	0,88	0,78	1,70	2,58	—	—
Natriumcarbonat	—	—	—	—	0,45	0,55
Natriumsulfat	—	—	—	—	0,07	0,21
Natriumsilicat	—	—	—	—	1,47	1,42
Thonerde	0,96	0,80	0,76	0,94	1,19	1,47
Schwefeleisen	—	—	—	—	1,05	0,71
Eisenoxyd	2,30	2,60	1,34	1,07	—	—
Koks	5,80	3,72	3,00	3,80	4,06	2,06
Sand	—	—	—	—	0,97	0,56
Kieselsäure	0,50	0,30	1,12	3,45	—	—
Schwefel (freier)	—	—	—	—	0,45	0,54
Feuchtigkeit (bei 100°)	—	—	—	—	0,58	0,39
Verbund. Wasser und Verlust {	4,65	4,30	6,00	6,00	1,31	1,11
Chemisch geb. Kieselsäure	—	—	—	—	1,71	1,89
Schwefelsäure (SO ₃)	—	—	—	—	0,25	0,41
Schwefel als Sulfid	—	—	—	—	0,38	0,26
Desgl. frei	—	—	—	—	0,45	0,55
Soda löslich	{ 0,95	0,85	0,70	1,75 }	0,26	0,32
Desgl. unlöslich					0,75	0,72

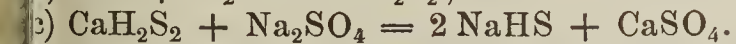
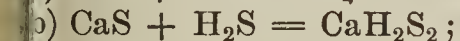
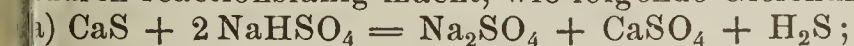
Das von diesem Rückstande ablaufende Wasser enthält (umgerechnet auf 1 Liter):

Alkalinität vorhanden als NaHCO_3 , berechnet als Na_2O	6,63 bis 8,61
Alkalische Erden, berechnet als CaCO_3	1,50 „ 2,16
Gesamtschwefel	0,22 „ 1,11
Schwefel als Sulfate	Spuren „ 0,01
„ „ Thiosulfate	0,05 „ 0,23
„ „ Sulfide	0,00
Kieselsäure	0,00 „ 0,08
Thonerde, Eisenoxyd	Spuren.

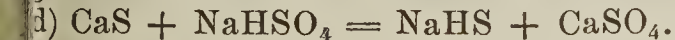
Schwefelwasserstoff wird in einem Gasbehälter von 15 m Durchmesser und 15 m Höhe, mit einem Inhalt von etwa 850 cbm aufgesammelt, dessen Sperrraum durch eine Schicht von hochsiedendem Steinkohlentheeröl von der Luft voll-
geschlossen ist. Die Zusammensetzung des Gases schwankte bei 8 Analysen
4 Tagen nur von 32,3 bis 34,0 H_2S und 1,10 bis 2,0 CO_2 (bei Anwendung
fengasen mit 27,0 bis 29,1 Proc. CO_2). Dasselbe brennt beim Anzünden ohne
die Hitze genügt zum Betriebe des Gloverthurms und ausserdem zur Concen-
tration Säure in auf den Ofen gesetzten Bleipfannen. Der Kammerraum ist der-
bei Pyritbrennern, und der Salpeterverbrauch schwankt von 1,15 bis 1,44 Proc.
Säure, berechnet als SO_3 .

Indess wird das aus den Sodarückständen sich entwickelnde Gas nicht mehr
Schwefelwasserstoff reiches (mit 33 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoff) und in ein
reines getrennt, und nur ersteres im sog. Claus-Ofen bei beschränkter Luft-
zufuhr zu Wasser und Schwefel verbrannt; man kann vielmehr ein Gemenge von
Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure und Stickstoff, welches nur 25 Vol.-Proc. Schwefel-
wasserstoff enthält, also ein Gas, wie es direct bei Behandlung der Sodarückstände mit
Stickstoff aus dem Chance'schen Apparate gewonnen wird, im Claus-Ofen ver-
brennen. Wurde nach dem ersten Vorschlag der Stickstoff abgeblasen, so entwich mit
dem Gase stets Schwefelwasserstoff, der die Nachbarschaft belästigte. — In Deutschland
dieses Verfahren überhaupt nicht eingeführt. (Vgl. J. 1896, 391.)

Natriumsulfat und Schwefelwasserstoff aus Sodarückständen. Die
Fabrik Griesheim (J. 1896) hat gefunden, dass sich Calciumsulfid schon bei
normaler Temperatur und ohne Anwendung von Druck mit Natriumsulfat umsetzt, wenn man
Natriumsulfat verwendet. Es entsteht dann jedoch nicht Natriumsulfid, sondern Natrium-
sulfat. Die Ursache dieser glatteren Umsetzung liegt in dem Umstande, dass der im ersten
Stadium entstehende Schwefelwasserstoff das Calciumsulfid in Form von Calciumhydrosulfid lös-
lich macht, wie folgende Gleichungen zeigen:



Der ganze Process verläuft somit im Sinne folgender Gleichung:



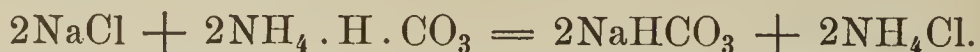
Außer dem wesentlichen technischen Vorzug, dass dieser Process ohne äussere Wärme-
zufuhr bei gewöhnlichem Druck verläuft, besitzt er vor jenem auch sehr erhebliche ökon-
omische Vortheile, denn er gestattet die gegenseitige Ausnutzung zweier sehr geringwerthiger
Produkte der chemischen Grossindustrie, nämlich der calciumsulfidhaltigen Sodarückstände
unter dem Namen „Bisulfat“ bekannten Abfallproductes der Salpetersäurefabrikation.
Im neuen Process entstehende Natriumhydrosulfid kann man entweder nach bekannten
Verfahren in Natriumsulfid verwandeln oder direct zu Reductionszwecken ebenso wie das Natrium-
sulfid verwenden.

Das Verfahren von Parnell und Simpson (J. 1886, 287; 1888, 393; 1889, 422) und
Leith (J. 1891, 370) sei verwiesen.

Ammoniak Sodaverfahren ¹⁾. Bringt man Ammonbicarbonat in concentrirter
Lösung mit gesättigter Salzsoole zusammen, oder mischt man die Salzsoole mit fein

¹⁾ 1876, 337 u. 445; 1877, 284 u. 370; 1878, 336; 1880, 262; 1881, 256; 1882, 321;
1884, 233; 1885, 235; 1886, 280; 1887, 527; 1889, 407 u. 434; 1890, 475. G. Lunge:
Die Sodaindustrie. 2. Aufl.

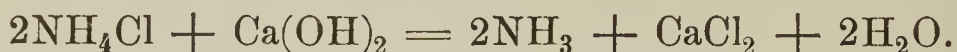
gepulvertem Ammonbicarbonat und lässt die Mischung nach wiederholtem Umrühren bei niedrigerer Temperatur einige Stunden stehen, so sondert sich das schwerlösliche Ammonbicarbonat als krystallinisches Pulver aus und die darüberstehende Flüssigkeit ist die Salmiaklösung:



Natriumbicarbonat wird durch Glühen in Natriumcarbonat übergeführt:



Das zum Fällen neuer Kochsalzmengen dienende Ammoniak wird durch Kalk gewonnen:



Dyar und Hemming haben schon i. J. 1838 in England eine fabrikmässige Erzeugung der Soda aus Kochsalz und Ammonbicarbonat ausgeführt, ob mit ökonomischem Erfolg unbekannt. Schlösing und Rolland (1855) liessen Ammoniak und Kohlensäure auf die Soda-Lösung einwirken; das Calciniren des Bicarbonates und die dadurch bewirkte Ueberführung der Soda wurde in einem Cylinder aus Eisenblech ausgeführt¹⁾. In Deutschland hat zuerst Honigmann nach eigenem Verfahren unabhängig von Solvay Ammoniaksoda-Fabrikation betrieben. Honigmann hatte sich 1869 in Stolberg damit beschäftigt, Kohlensäure in Leblanch-Lauge einzuleiten, um einerseits reine Soda zu gewinnen und andererseits das Eindringen von Rohlauge zu vermeiden. Durch die Löslichkeit des Bicarbonats waren aber die Versuche nicht gross, und musste der Versuch, den er in Stolberg bei der Rhenania anstellte, aufgegeben werden. Er gründete dann, nachdem er sich einmal mit der Einleitung von Kohlensäure durch Ammoniak eingehend beschäftigt hatte, auf der Kohlengrube seines Vaters in Grevenberg bei Aachen 1870 eine Ammoniaksoda-Fabrik, die bald grössere Dimensionen annahm. — Die Versuche, die Erfindern an den zuerst gewählten Plätzen errichteten Fabriken erwiesen sich nicht als ausdehnungsfähig, weil nur festes Salz zur Verfügung stand. Es wurden indessen auf Grund der gemachten Erfahrungen von Honigmann die Fabriken in Duisburg, Nürnberg, Reichenbach, Inowrazlaw und Buckau ins Leben gerufen, während Solvay zunächst 1872 in Dornum bei Nancy ein grösseres Werk auf Basis von Salzsoole errichtete, dem dann bald andere folgten: 1874 in Northwich, in Wyhlen 1880, in Bernburg 1883, in Beresniki (Russland) 1883, in (Amerika) 1884, in Ebensee 1885 (von Schaffner errichtet) und in Saaralben 1885. Alle diese Werke sind in grossartigem Maassstabe angelegt, und wird heute über 90% der Ammoniaksoda-Production der Welt von den nach Solvay arbeitenden Fabriken geliefert.

Die als Kohlensäurequelle zur Ammoniaksoda-Fabrikation benutzten Kalköfen sind schon 1840 von Dyar und Hemming vorgelegt worden. Nach der Theorie ist zu 100 Th. Natriumcarbonat die Kohlensäure von 100 Th. Kalkstein nöthig, letzteren mit 95 Proc. Calciumcarbonat angenommen. Ebenso wie beim Brennen dieser Menge entstehende Aetzkalk genau hinreichen, um den Ammoniak des Processes gebildeten Salmiak zu zersetzen. Man kommt aber in der Praxis annähernd mit den theoretischen Mengen aus; namentlich gilt dies von der Kohlensäure, obgleich die Kalksteinkohlensäure noch durch die erhebliche Menge Kohlensäure vermehrt wird, die aus dem Kohlenstoff des Brennstoffes entsteht. Von grösster Wichtigkeit für einen guten Gang des Processes ist die Beschaffung möglichst hochprocentiger gleichmässiger Kalkofengase, und dies erreicht man am einfachsten durch Verwendung von mässig grosse Kalköfen. Wenn letztere mehr Gase liefern, als die Luftpumpe abzusaugen kann (der Ueberschuss entweicht durch einen Schornstein), so wird diese nicht mehr einsaugen, und ebenso sinkt bei verhältnissmässig grossen Öfen der Kohlensäuregehalt nicht so stark wie bei kleineren während des Ausziehens von Kalk und des Nachziehens von Kalkstein. Die meisten Fabriken brennen daher auch einen grossen Ueberschuss an Kalkstein, z. B. 200 bis 250 Th. Kalkstein auf 100 Th. Soda. Bei guter Ausführung kann man im Durchschnitte einen Gehalt von 33 Proc. erreichen; unter einer solchen Menge von 30 Proc. CO₂ sollen die Gase nicht sinken.

1) Die Fabrik von Schlösing und Rolland in Puteaux bei Paris arbeitete bis 1857 und lieferte monatlich 25 t Ammoniaksoda.

Herstellung der ammoniakalischen Salzlösung leitet man Ammoniak-concentrirte Salzlösung. Wenn keine natürliche Soole zur Verfügung steht, concentrirte Salzlösung künstlich her-

Man nimmt entweder mehrere einfache, welche der Reihe nach von der Lösung entnommen werden, oder ein einziges, welches aus mehreren Abtheilungen besteht. Die Einrichtung kann derart, dass jede Abtheilung für sich benutzt werden kann. Fig. 411 und 412 zeigen ein solches Gefäß, welches durch Scheidewände in vier Abtheilungen geschieden ist. In den Oeffnungen *g* wird das Salz eingefüllt, es lagert auf dem mit einem groben Filter bedeckten Lattenboden *s* auf. Durch die Leitungen wird Wasser oder dünne Soole jeder Abtheilung zugeführt, der Kreislauf wird durch die Leitungen *a*, die gesättigte Lösung wird mittels der Leitung *c* abgezogen. Letzterer geht in jeder Abtheilung durch Rohr *d* bis unter den Siebboden, so dass nur solche Lösung abgesaugt wird, die den Siebboden durchflossen hat, indem die Unreinheiten des Salzes zurückbleiben. Durch Stellung der Ventile kann jede Abtheilung für sich ausgeschaltet

Fig. 411.

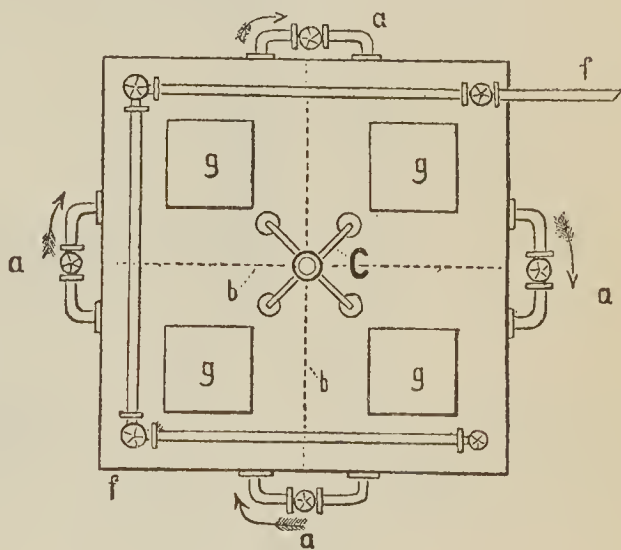
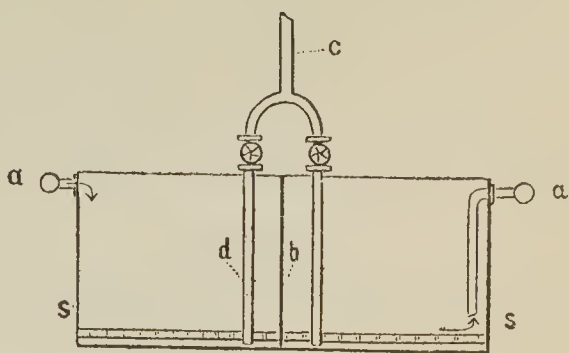


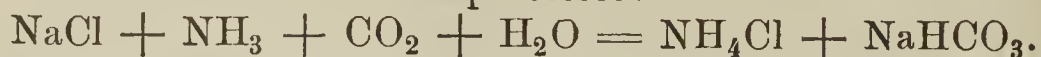
Fig. 412.

Die Sättigung mit Ammoniak nimmt man meist in einem Colonnenapparate vor, in dem die Soole von oben eingeführt wird; auf ihrem Wege nach unten begegnet sie den aufsteigenden Ammoniakdämpfen, die aus der Zersetzung des Salmiaks entstehen und unten in die Colonne eingeführt werden. Durch die Aufnahme von Ammoniakgas wird eine concentrirte Kochsalzlösung ausgedehnt, und es fällt ein Niederschlag aus. Wenn die Ammoniakdämpfe trocken in die Colonne gelangten, so dürfte man eine concentrirte Lösung anwenden, da sonst die Colonne sich sehr bald voll Salz ansetzen würde. Die aus der Destillation kommenden Ammoniakdämpfe sind aber noch feucht, und es gelangt beim Einleiten des Ammoniaks so viel Wasser in die Soole, dass sie ziemlich verdünnt wird und nach geschieder Sättigung mit Ammoniak noch wieder Salz aufzunehmen. Da es nöthig ist, ganz concentrirte Lösungen zu erhalten, so lässt man die aus der Colonne kommende ammoniakalische Soole noch durch ein mit Salz gefülltes Gefäß laufen. Hierzu dient ein einfacher Kessel, der einen Siebboden besitzt, auf welchem die im Salze befindlichen Unreinheiten zurückbleiben. Die aus diesem Salzbehälter ablaufende Flüssigkeit, welche nun die zur Bereitung mit Kohlensäure fertige ammoniakalische Salzlösung darstellt, sammelt man in Druckkesseln (Montejus), aus denen sie nach Bedarf in die Fällapparate geleitet gelangt. — In Fig. 413 (S. 486) ist der Lauf der Soole schematisch dargestellt. Das Lösegefäß für Salz, aus diesem gelangt die Soole zur Pumpe *P*, welche sie in die Colonne *C* hebt. In letzterer findet die Sättigung mit Ammoniak durch die bei *d*

Es ergab beispielsweise eine conc. Lösung von Chlornatrium, die im l 314 g enthielt, die bei Sättigung mit völlig trockenem NH_3 eine Volumvermehrung von 10 Proc. und einen Niederschlag von 271 g NaCl neben 73,9 g NH_3 . Es waren also 16 g NaCl ausgefallen.

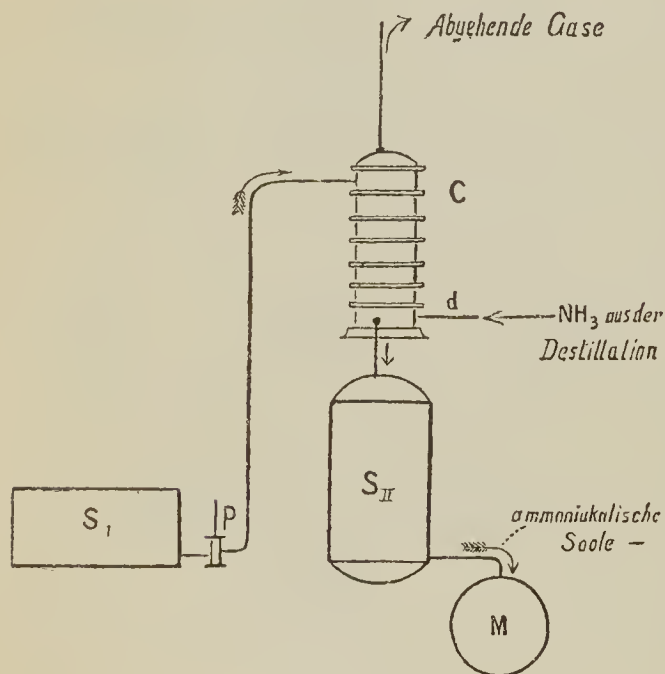
einströmenden Gase statt, worauf die Soole nach S_{II} läuft, um sich wieder Salz zu sättigen. Von S_{II} fliesst die fertige Lösung in den Druckkessel M , nach Bedarf in die Absorptionsapparate gedrückt werden kann.

Die Fällung des Natriumbicarbonats beruht bekanntlich auf folgenden Hauptreaction des Ammoniaksodaprocesses:



Solvay soll gusseiserne Colonnenapparate anwenden, die etwa 2 m Durchmesser haben und aus etwa 15 m hohen Aufsätzen zusammengestellt sind.

Fig. 413.



wendet werden einfache cylindrische Apparate mit kegelförmigem Untertheil, wie von Honigmann vorgeschlagen. In diesen Kesseln, welche Absorptionsapparate, Fällkessel genannt werden, häufig auch Siebböden angebracht sind, werden kohlensäurehaltigen Gase in der Soole fein zu vertheilen.

Es wird in der Praxis nicht eine ammoniakalische Salzlösung von demselben Ammoniakgehalt an Salz und Ammoniak angewendet. Man wählt für die Wahl der Lösung ist der Preis der Rohstoffe: Salz, Ammoniak und Kohlen. Wenn eine dieser Stoffe theuer ist, so muss die Lösung gemäss sparsam damit sein, das ist also die Kosten der anderen möglich. Wird eine vollständige Ausnutzung des Salzes gewünscht, so wird eine verhältnissmässig viel Maschinenkraft und Kohlen verbrauchen, und will man Kohlen sparen, so wird ein grösserer Salzverlust eintreten. Die

an welchem der drei Stoffe man am meisten sparen will, muss schon bei der Auswahl der wendenden Lösung entschieden werden. Soll Salz gespart werden, so ist ein höherer Ammoniakgehalt nöthig als im entgegengesetzten Falle.

Wie die Umsetzung durch den Gehalt der Lösung beeinflusst wird, zeigen folgende Versuche. Eine Lösung mit 34 g NH_3 und 296 g NaCl im Liter ergab eine Verwandlung von 33 Proc. Kochsalzes in Natriumbicarbonat, während bei einer Lösung mit 63 g NH_3 und 296 g NaCl 63 Proc. des letzteren umgesetzt wurden. Der höchste Ertrag ergab sogar eine Verwandlung von 73,6 Proc., die angewendete Lösung enthielt 89 g NH_3 und 258 g NaCl . (Vergl. S. 407.) Lösungen, die so reich an Ammoniak sind, wie die letztere, werden in der Praxis angewandt, da bei so starken Lösungen viele Unbequemlichkeiten im Betriebe entstehen. Verstopfungen in den Rohrleitungen durch mitgerissene Ammoniumcarbonate. In der Praxis verwendeten Lösungen werden nicht unter 50 und nicht über 70 g Ammoniak im Liter enthalten. Eine Lösung mit 65 g NH_3 und etwa 270 g NaCl dürfte für viele Verhältnisse die richtigste sein.

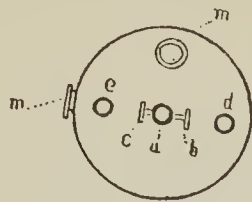
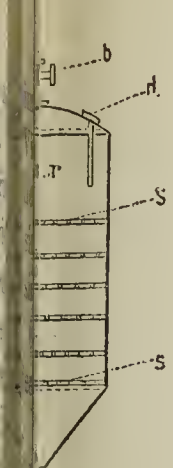
Auch bei Verarbeitung gleicher Lösungen können verschiedene Betriebe verschiedene Resultate haben, je nachdem, wie weit sie die Carbonisation treiben. Dies wird sich zeigen, ob man an Salz sparen oder durch schnelleres Arbeiten die Anlage höher ausbauen kann. Man kann aufhören, wenn die Lösung noch einen Gehalt von 15 g an freiem NH_3 im Liter enthält, oder man carbonisirt so lange, bis der Gehalt nur noch etwa 3 g beträgt. Im letzteren Falle ist die Umsetzung des Salzes eine höhere, aber die Anlage leistet nicht so viel als im ersten Falle, da die Umsetzung zum Schlusse eine langsamere ist.

Fig. 414 und 415 zeigen den Schnitt eines Absorbers und Fig. 416 einen Absorber aus 3 Absorbern bestehend, mit der Rohrleitung verbunden. Die Form des Absorbers mit kegelförmigem Untertheil ist sehr praktisch, da hierdurch das Ansetzen des Niederschlages auf dem Boden vermieden wird. Die Gase, welche durch Rohr r eintreten, wühlen den Niederschlag, der sich an den schrägen Wänden nicht halten kann, vorzüglich auf. Bei Anwendung von ganz cylindrischen Kesseln mit flachem Boden bildet sich sehr bald ein dicker Niederschlag am Boden und an den Seiten.

ht, bis der freibleibende Raum eine conische Form hat. — Die drei Absorber
n die Rohrleitung derart verbunden, dass in einer bestimmten Richtung jeder
s erster, zweiter oder dritter von der Kohlensäure durchströmt wird. Die

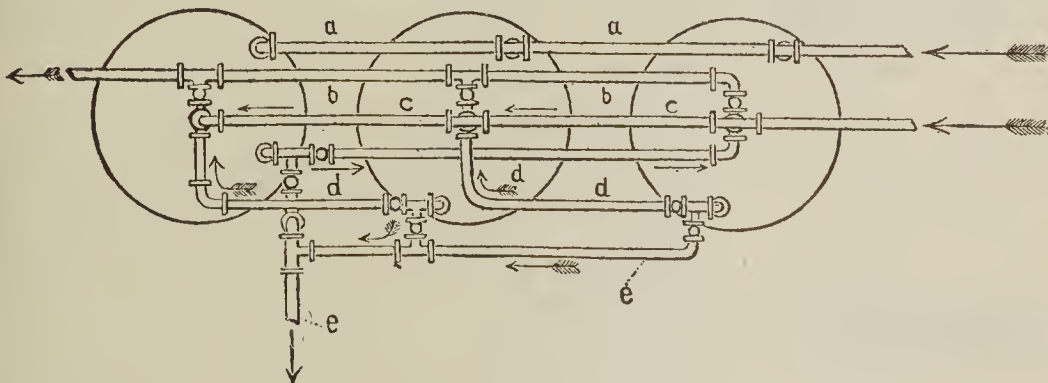
414.

Fig. 415.



- a* Eingangsstutzen für die vom Kalkofen kommenden Gase.
b Eingangsstutzen für die aus einem andern Absorber kommenden Gase.
c Abblasestutzen.
d Eingangsstutzen für die ammoniakalische Soole.
e Ausgangsstutzen für die Gase.
m m Mannlöcher.
s s Siebböden.

Fig. 416.



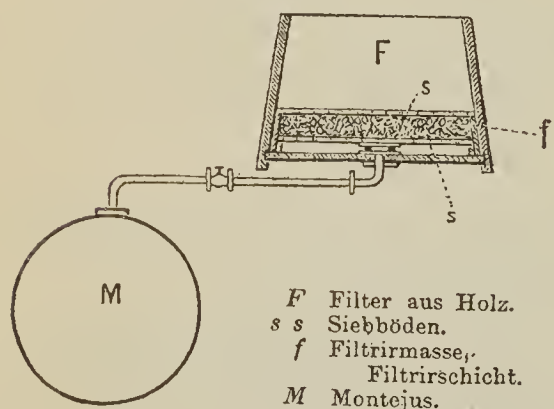
g der ammoniakalischen Soole. *b* Abblaserohr. *c* Leitung für directe Kohlensäure.
d Wechselleitung für Kohlensäure. *e* Leitung für abgehende Gase.

Reihenfolgen sind: 1, 2, 3 oder 2, 3, 1 oder 3, 1, 2. Derjenige Kessel, in
Kohlensäure zuerst eintritt, wird auch zuerst fertig, sein Inhalt gelangt dann
Filter und nach frischer Füllung mit ammoniakalischer Salzlösung tritt er als
die Reihe. — Während der Operation tritt durch die Aufnahme der Kohlen-
e bedeutende Erhitzung der Flüssigkeit ein, so dass man zum Abkühlen ge-
et. Man darf aber nicht zu stark kühlen, da man sonst das Bicarbonat in einem
slammigen Zustande erhält, dass das Auswaschen fast unmöglich wird. Man
emperatur während der Absorption zweckmässig bei etwa 40° und kühlt erst
eussse weiter ab, wobei man nicht unter 10° geht, da sonst Salmiak mit ausfällt.
Der der Carbonisation einer Füllung wird bedingt durch den Ammoniakgehalt
g, den Kohlensäuregehalt der angewendeten Kalkofengase und die Schnellig-
Durchleitung letzterer. Manche Betriebe sollen aus der Zersetzung des Bi-
reine oder fast reine Kohlensäure erhalten und dieselbe mit den anderen
sammen durchleiten, wodurch deren Gehalt entsprechend erhöht wird. Es ist
mit solcher die Umsetzung weiter zu treiben, als mit verdünnten Gasen, und
en auch die Dauer der Carbonisation verkürzen. Hierbei ist vorausgesetzt,
reine Kohlensäure nur zum Schlusse angewendet wird. Bei der angegebenen
ng wird man, wenn beispielsweise Absorber 1 am weitesten vorgeschritten ist,
pfengase durch Nr. 2 und 3 leiten, während man die reine Kohlensäure in
ten lässt. Beim Arbeiten mit einfachen Kesseln kann die Dauer einer Arbeit
12 und 20 Stunden schwanken; zweckmässig sollte sie höchstens 12 Stunden

Die aus dem letzten Absorber abgehenden Gase müssen behufs Gewin darin enthaltenen Ammoniaks gewaschen werden. Dazu benutzt man die trieb gehende Soole, bez. das zum Lösen des Salzes dienende Wasser. aufgenommene Ammoniak wird zugleich die Soole von den Salzen des Calciums u. s. w. befreit. Das Auswaschen nimmt man am besten in einer C und leitet zum Schlusse, um vor Ammoniakverlust ganz sicher zu sein, die durch Schwefelsäure. Es ist auch sehr zweckmässig, die aus dem letzten entweichenden Gase direct in die Colonne zu leiten, in welche die aus der D kommenden Ammoniakdämpfe gelangen und welche von der Soole durchströmt (vgl. Fig. 413). Auf diese Weise kann schon gleich im Anfang fast alles in Carbonat verwandelt werden. Es ist allerdings zu diesem Zwecke eine grosse Colonne nöthig.

Die Trennung des Bicarbonates von der Mutterlauge meistens durch Filtration bewerkstelligt; Schleudern dürften wenig im Gebrauch sein. Da die Wandungen der Filter abwechselnd mit der Salmiaklösung und in Berührung kommen, wodurch Schmiedeisen stark angegriffen wird, ist es vorzuziehen. Filter von Holz werden in keiner Weise angegriffen, und eine Reinigung des Bicarbonats durch Rost ist ausgeschlossen. — Als Filtrirmaterialien entweder Filtertuch, welches auf einem Siebboden aufliegt, oder eine zwischen zwei Siebböden lagernde, oben mit grobem weissen Kalksteinschicht; letztere ist vorth.

Fig. 417.



Das Absaugen der Filter geschieht durch eine Pumpe, welche mittels eines Drucktopfes wirkt. Fig. 417 zeigt ein Filter montepf verbunden im Querschnitt; aus dem Montepf wird die abgesaugte Lösung durch Luftdruck in den Destillationskessel befördert.

Das Bicarbonat wird meist calcinirt. Krystallsoda aus der durch Kochen des Bicarbonats mit Wasser erhaltenen Lösung hergestellt werden soll, ist es nöthig, durch Zusatz von etwas

den letzten Spuren Bicarbonat fortzunehmen, da man bei Anwesenheit ganz kleiner Mengen Bicarbonat keine guten Krystalle erhält. Wenn man grosse harte Krystalle haben will, wie solche aus Leblanc-Soda erhalten werden, muss man der Lösung etwa 2,5 Proc. Natriumsulfat zusetzen; dies gilt auch dann, wenn calcinirte Ammoniumsoda zu Krystallsoda verarbeitet wird. Zum Calciniren des Bicarbonats werden die verschiedensten Oefen angewendet. Manche Fabriken wenden Oefen mit Rührwerk einfache Flammöfen an, können dann allerdings auch keine procentige Kohlensäure aus der Calcination erhalten. Bei diesen wird gewöhnlich die Kohlensäure nur gewaschen, um das Ammoniak wieder zu gewinnen, und dann durch Luft gejagt.

Um das Anhaften des Bicarbonats zu verhüten, lässt die Société l'est (Paris) das frische Bicarbonat auf eine Unterlage von vorgetrocknetem Bicarbonat fallen. Auf dem entsprechenden Ofengemäuer dreht sich eine Platte *A* (Fig. 418 und 419) um eine Achse *D*. Unterhalb dieses Tellers *A* ruht eine zweite Platte *B* auf dem Ofengemäuer auf. Die Achse *D* ist behufs Kühlung mittels Luft oder Wasser hohl gedacht. Ein Trichter *C* dient zur Aufnahme des Bicarbonats. An der die Kammer *G* nach unten abschliessenden, im Ofengemäuer ruhenden Platte *F* sind Streicher *S* angebracht, die das Bicarbonat nach der in der Mitte von *A* befindlichen Ablauföffnung *H* schieben, während ein gleichfalls an *F* angebrachter, entgegengesetzt wirkender Streicher

erere) einen Theil des schon heissen Bicarbonats wieder nach dem Umfang von geschafft. Dieses nach dem Umfang der Platte A gedrückte Bicarbonat wird vom Schneckengetriebe b bewegtes Flügelrad V_1 auf der Platte A gleichmässig get, während ein zweites, in gleicher Weise angetriebenes Flügelrad V_2 eine

Fig. 418.

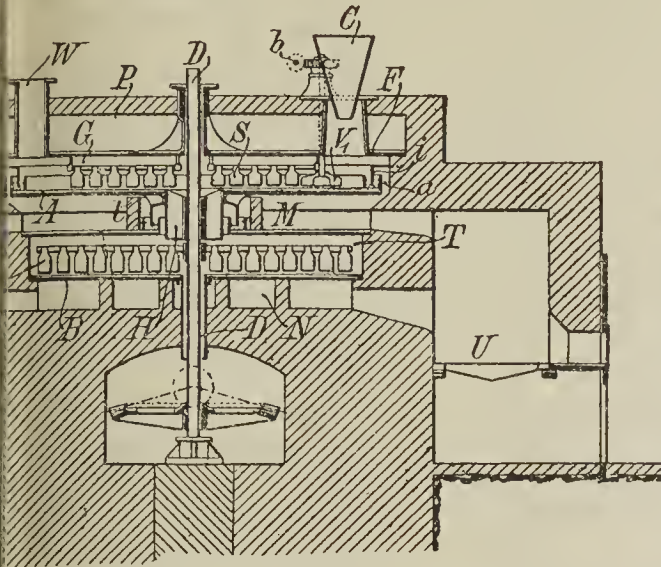
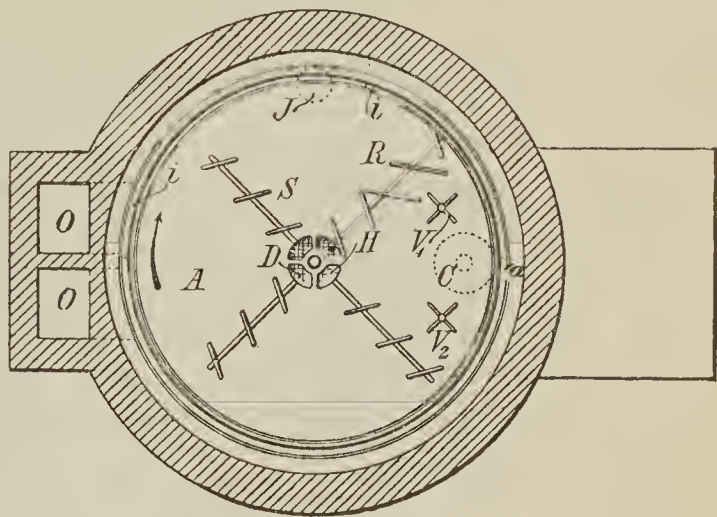


Fig. 419.



Mischung desselben mit dem durch Trichter C eingeführten frischen Bicarbonat. Das Trockengut fällt in dem Raum T auf die Platte B , um von hier veres um die Achse D rotirenden Streichersystems S_1 bekannter Anordnung als einirte Soda nach dem Ausgang J geschafft zu werden. Die von der gemeinlichen Feuerung U , welche auch für jede Kammer gesondert sein kann, kommenden durchziehen zunächst die beiden Rauchkammern M und N , vereinigen sich in O aufstreifen hierauf die oberste Kammer P und gehen dann nach dem Kamin. Das Trockenraum G durch die Ofendecke gehendes Rohr W dient zum Abführen beim Calciniren des Bicarbonats sich bildenden Gase und Dämpfe. — Bei Insetzung des Ofens ist zunächst von vornherein auf den Teller A eine Schicht trockenen Bicarbonats aufzubringen, ehe mit dem eigentlichen Trocknen des Bicarbonats begonnen wird. Gegen die gemauerte Ofenwand ist der Rand der durch einen Ring i von winkelförmigem Querschnitt abgedichtet, dessen nach gerichteter Steg in das in eine Rille a der Platte A eingebrachte Dichtungsmittel. In ähnlicher Weise ist der Ablauf H durch einen Ring l gegen den Feuerkanal abgedichtet.

Versezung der Salmiaklaugen durch Kalk. In den von Bicarbonat Laugen und Waschwässern ist das Ammoniak als Carbonat und Chlorid vorhanden. Es wird zuerst die Flüssigkeit für sich erhitzt, um das Ammoncarbonat möglichermaßen zu zerjagen, worauf der Kalkzusatz erfolgt. Die Schwierigkeit des Destillirens besteht im Auftreten grosser Schlammengen, welche aus den Unreinheiten des überschüssigem Aetzkalk, sowie Calciumsulfat und -carbonat bestehen. Sehr verschieden haben sich zur Destillation dieselben einfachen Kessel mit kegelförmigem Boden, welche zur Carbonisation in Verwendung; nur die Siebboden fallen aus. Das Fassungsvermögen der Destillirkessel ist gewöhnlich etwas grösser als der Absorber, da die Flüssigkeitsmengen grösser sind. Zu den Salmiaklaugen ausser den Waschwässern noch das Wasser der Kalkmilch und das durch die Destillation des zum Kochen verwendeten Dampfes entstehende Wasser verdünnend kann man verwendet meistens wohl directen Dampf zum Kochen; hierzu kann auch der Maschinenabampf genommen werden, jedoch nur dann, wenn der Dampf in den Destillirkesseln nicht zu gross ist. — Die aus dem letzten Destillirkessel

abgehenden Dämpfe dürfen nicht direct in die Soole geleitet werden, da die Soole sehr verdünnt würde. Man leitet die Dämpfe daher zuerst in einen Kühler, der grösste Theil des Wasserdampfes verflüssigt wird und stetig wieder in die Soole zurückläuft. Die auf diese Weise möglichst getrockneten Ammoniakdämpfe

Fig. 420.

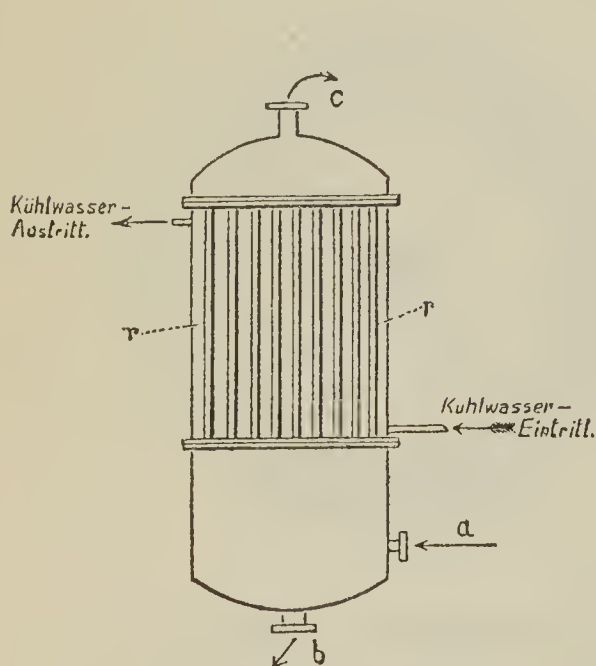


Fig. 421.

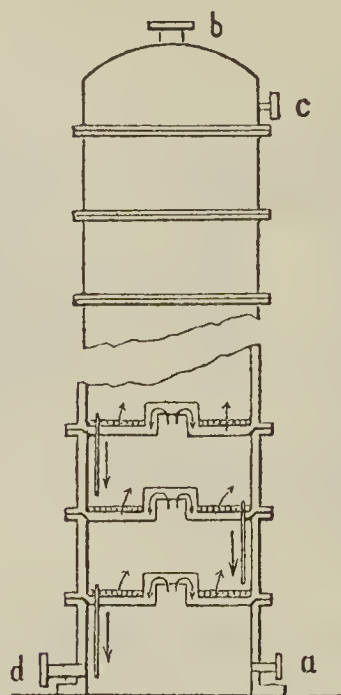
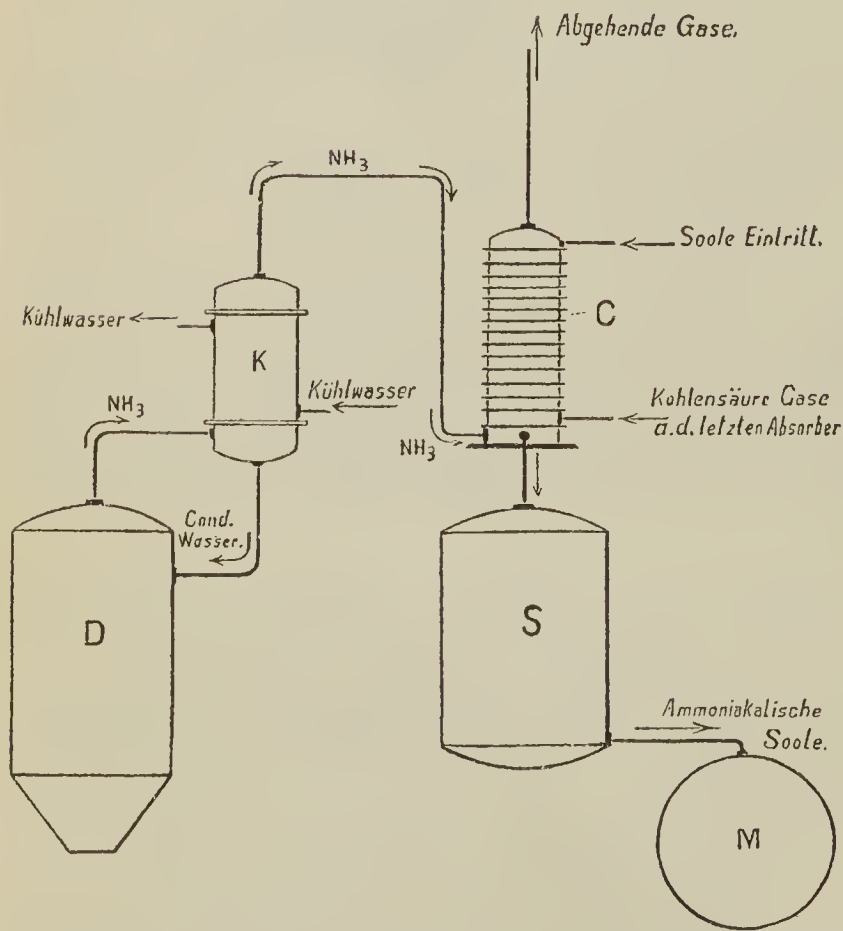


Fig. 422.



D Destillirkessel. *K* Kühler. *C* Colonne. *S* Gefäss mit festem Salz. *M* Drucktopf.

zu 100 Th. auf 100 Th. Soda, während die Theorie nur 70 Th. eines 90 Proc. oxyd enthaltenden Kalkes verlangt. Man nimmt gern einen grossen Ueberschuss vor Ammoniakverlust sicherer zu sein; mit 80 Th. Kalk lässt sich aber Aufsicht auskommen.

in eine Colonne, in der die Dämpfe von entgegenrieselnder Soole absorbiert werden.

Fig. 421 zeigt einen aus drei Theilen bestehenden Kühler, der in drei Theile geschnitten; das mittlere Theil ist ein flächencondensator. Die Dämpfe treten durch die Soole, die wasser umgebenen Räume, um durch *c* zu entweichen. Das condensirte Wasser geht durch *b* nach dem Destillirkessel zurück. — Die Colonne, in welcher die Ammoniakdämpfe absorbiert werden, kann beliebig constr.

Fig. 421 zeigt eine bewährte Vorrichtung, die die Ammoniakdämpfe trocken macht, während die Soole gepumpt wird und durch die Colonne geleitet wird. Die nicht absorbierten Gase gehen durch *b*, dieselben werden durch die Soole gewaschen und gehen dann in die Colonne. Wie schon erwähnt ist, in die Colonne auch wohl die Dämpfe des dem letzten Absorber entweichenden kohlensäurehaltigen Gases, um die Kohlensäure möglichst auszutreiben.

In Fig. 422 ist die Installation der Destillation und die damit zusammenhängende Absorption des Ammoniaks dargestellt. Die Soole der Destillation kann verdünnt gehalten werden. Im Absorber kann man die Dauer einer Füllung mit Entleerung auf 10 bis 16 Stunden bemessen. Der Ueberschuss wird in vielen Fabriken verbraucht, nicht

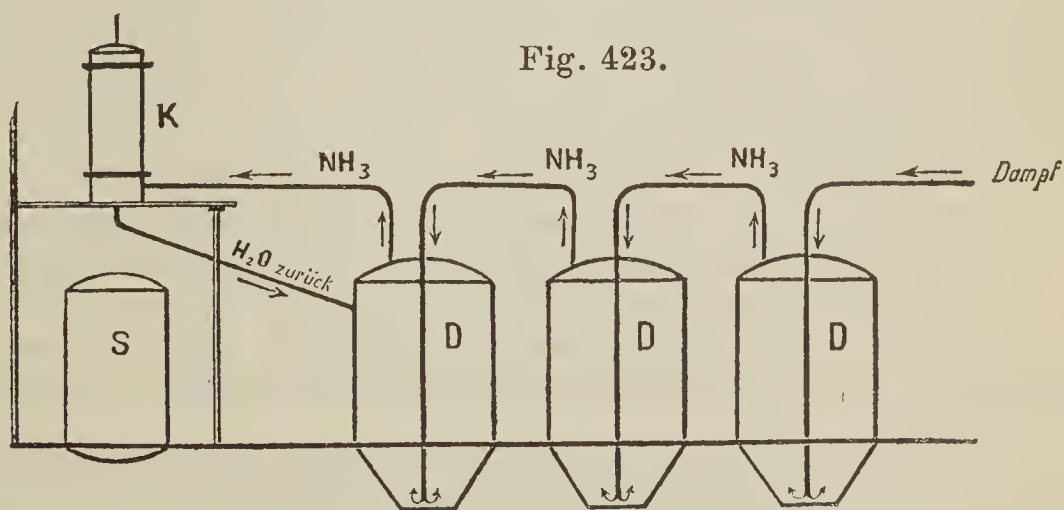
werthung der Ablauge. Die aus den Destillirkesseln ablaufenden sind je nach der Art des Betriebes verschieden gehaltreich. Unter gewöhnlichen Umständen wird der Gesamtgehalt an Salzen etwa 150 g im Liter betragen, bestehen dann ungefähr aus gleichen Theilen Chlornatrium und Chlor-

entlich arbeitet man vielerorts schon seit Jahren an der Aufgabe, die Ablaugen genügend zu verwerthen. Auf der Ammoniaksodafabrik in Sulzuflen ist es nach Schreiber eine völlige Verwerthung der Endlaugen zu erreichen. Diese Sodafabrik ist Hilfsfabrik einer grossen Reisstärkefabrik. Letztere verbraucht grosse Massen Salzsäure zur Ausbeute von Reisklebers aus den alkalischen Laugen, die sich bei der Fabrikation ergeben. Ferner findet Verwendung für bedeutende Mengen einer weissen Erdfarbe zum Streichen der Wände, aus denen die zur Verpackung der Stärke dienenden Cartons hergestellt werden. Es ist ferner häufig erwähnt, täglich etwa 4500 k Pappen auf etwa 100 000 Cartons verarbeitet. Unter günstigen Umständen begünstigen folgendes Verfahren, welches übrigens im Princip längst bekannt ist: Die Chlorcalcium enthaltenden Endlaugen werden mit Schwefelsäure versetzt, wogegen der grösste Theil des Kalkes als Calciumsulfat abgeschieden wird. Letzteres fällt hierbei mit Krystallwasser aus und ist in diesem Zustande ganz ausgezeichnet zum Streichen der Wände zu verwenden. Es ist dadurch möglich, die Pappen direct auf lithographischem Papier zu drucken. An Stelle der Schwefelsäure wird auch saures Natriumsulfat verwendet; es ist die freie Säure billiger als in der Schwefelsäure und ferner ergibt sich durch die Verwendung der Schwefelsäure eine höhere Ausbeute an Calciumsulfat. Die von letzterem getrennte Mutterlauge enthält, einerlei ob Schwefelsäure oder saures Sulfat verwendet wird, eine äquivalente Menge Salzsäure, allerdings in sehr verdünntem Zustande. Diese geht in die Stärkefabrik, wo zum Abstumpfen der alkalischen Laugen dient. Die Verdünnung stört hier nicht. Unter günstigen Umständen stellt sich das Ergebniss so, dass die Fabrik den gefällten schwefelsauren Kalk, welcher jährlich etwa 1000 t herstellt, kostenlos hat.

In dem Betriebe wird die Soole in die Colonne C (Fig. 423 und 424) gehoben. Sie sättigt sich mit Ammoniak, wird dabei aber durch den von letzterem mitgeführten Wasserdampf verdünnt. Sie fliesst daher aus der Colonne abwechselnd in einen und in einen mit festem Salz gefüllten Salzkessel S, sättigt sich dabei vollkommen mit Ammoniak und gelangt

in die Drucktöpfe, wo sie nach Bedarf in die Colonne der Absorber A geleitet wird. Letztere wird während von Kohlensäure durchströmt, wodurch sich Ammoniumcarbonat abscheidet. Die aus dem Absorber entweichenden Gase durchströmen den Kessel W,

welchem sie mit Wasser oder dünner Soole gewaschen werden. Letztere Gase nehmen dabei Ammoniak auf und dienen zum Lösen des Salzes. Aus dem Kessel W gehen die Gase in die Colonne C, geben hier an das gleichzeitig einströmende Ammoniak noch Kohlensäure ab und entweichen endlich durch den Säurekessel in die Luft. — Der fertige Inhalt eines Absorbers gelangt auf Filter, von wo das feste Bicarbonat zurückbleibt, während sich die Mutterlauge im Waschwasser in Drucktöpfen sammelt. Von hier aus wird sie in die Colonne D gefüllt und daselbst mit Kalk verkocht. Das aus den Kesseln D entweichende Ammoniak tritt zuerst in den Kühler K, um hier möglichst von Wasser befreit zu werden, und wird dann in der Colonne C von der entgegenfliessenden Soole absorbiert. In der Skizze sind je drei Absorber und Destillirkessel angegeben,



Man kann natürlich auch mehr miteinander verbinden, doch ist es nicht mehr als vier zu nehmen, da der Druck sonst zu gross wird. Eine zusammengebaute Einrichtung, wie sie die Abbildung zeigt, kann man als ein System bezeichnen, nach der Grösse der einzelnen Apparate eines solchen Systems können damit bis 10 t 98proc. Soda hergestellt werden. Eine weitere Vergrösserung des Systems erscheint nicht praktisch; soll die Fabrikation gesteigert werden, so ist es richtiger, ein weiteres System anzuschliessen.

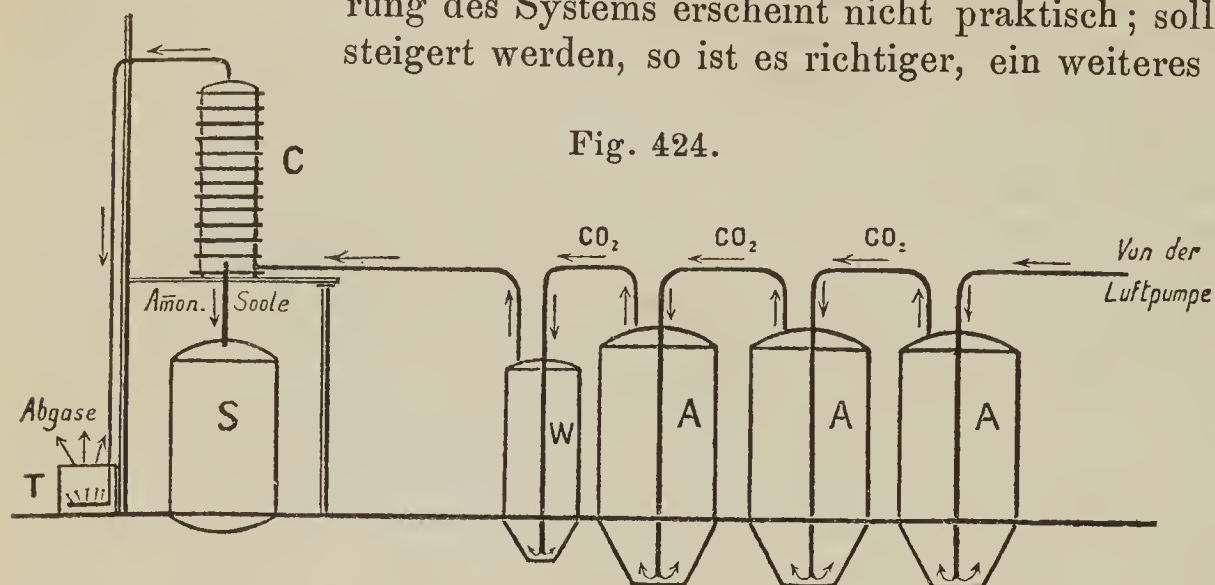


Fig. 424.

der zweitobersten Abtheilung der Fällcolonne zur Beschickung, und es je 1 cc Beschickung etwas mehr wie $\frac{1}{6}$ cc gereinigte frische Soole in der Columnenabtheilung vorgeschlagen, welche zum Waschen der Colonnengase Ausströmung aus dem Apparate dient. Erst in der dritten Abtheilung Mischung des Inhaltes der beiden oberen statt und ist nun der weitere Processes ein solcher, wie wenn man Soole, welche 6 Proc. Ammoniak titirt, hätte, wovon aber nur wenig Ammoniak von den Ausströmungsgasen absorbiert wurde. Es ist deshalb eine 6 Proc. Ammoniak titirende Soole, mit etwa 27 g Salz in 1 cbm einer gewissen Menge Kohlensäure und 0,5 k Ammoniak als Säure (rührend vom Gypsgehalt des Steinsalzes) als Ausgangspunkt angenommen. Procentangaben darauf bezogen. Nach dem Ausblasen dieser beschriebenen flüssigkeit findet sich das Ammoniak wie folgt wieder vor:

1. Etwa 0,9 Proc. Ammoniak mit Kohlensäure verbunden in der Mutterlauge.
2. Etwa 4,6 Proc. Ammoniak in Form von Chlorammonium in der Mutterlauge.
3. Etwa 0,5 Proc. Ammoniak findet sich in den Ausströmungsgasen der Colonne.

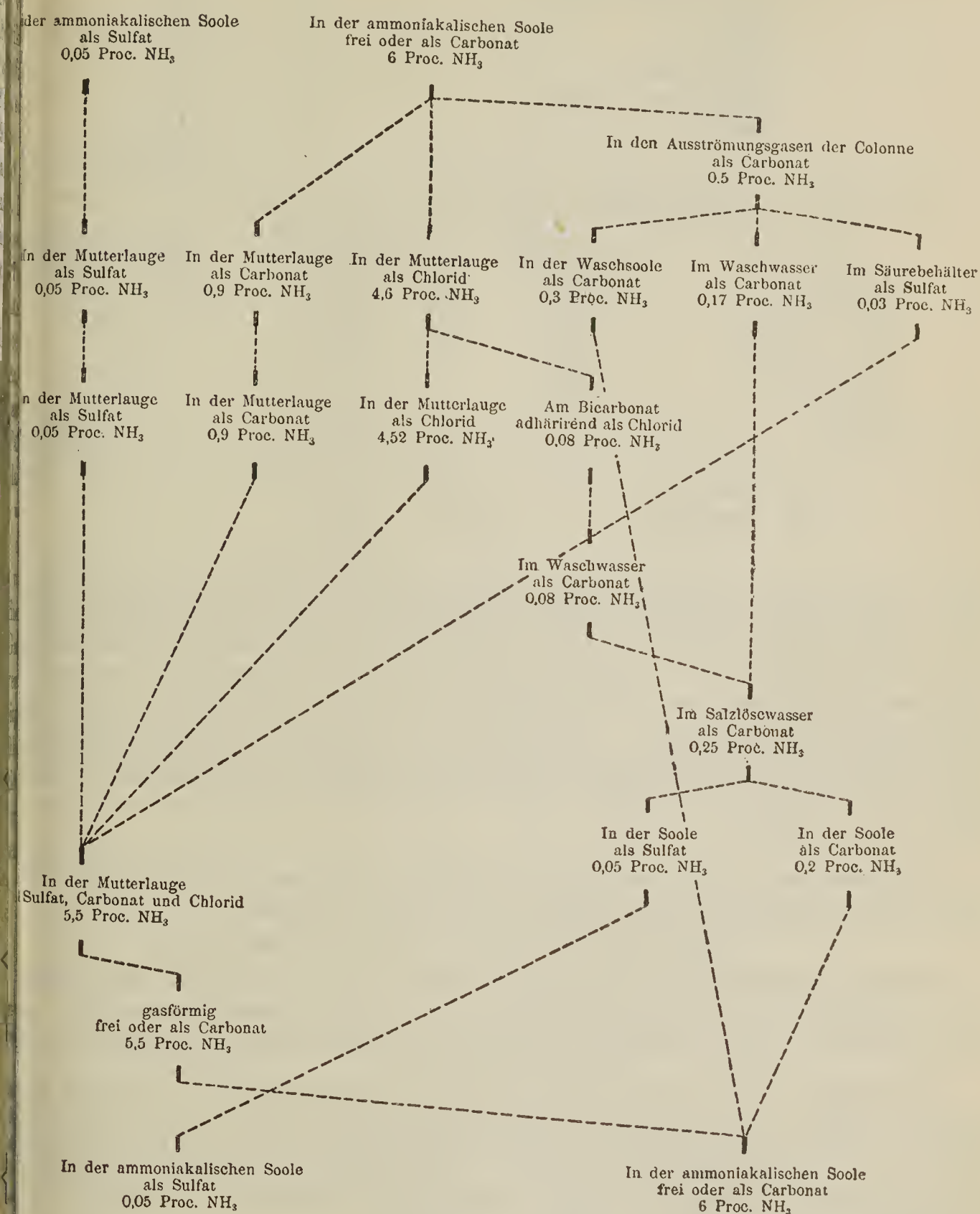
Das unter 1 angeführte Ammoniak bleibt in der Lauge und geht mit derselben in die Destillation; der am feuchten Bicarbonat anhaftende Theil ist so gering, dass er unberücksichtigt bleiben kann.

Das unter 2 angeführte, in der Mutterlauge als Chlorammonium enthaltene Ammoniak (4,6 Proc.) geht zum grössten Theil in die Destillation, ein kleiner Theil haftet an dem Bicarbonat und bewirkt neben unzersetzt Chlornatrium, dass die calcinirte Soda bei 100° nur 97 bis 99° zeigt (entsprechend 0,046 bis 0,138 Proc. Ammoniak), hierfür wird Ammoniak gesetzt, dasselbe findet sich in den aus dem Calcinirapparat abgesaugten Gasen, es wird von Wasser absorbirt, welches zur Soolenbereitung dient.

Das unter 3 angeführte Ammoniak wird von den Ausströmungsgasen der Colonne im Waschapparat transportirt, wo etwa 0,3 Proc. Ammoniak von Soole aufgenommen wurde, unmittelbar darauf behufs Bildung von Fällflüssigkeit in den Ammoniakabsorber geleitet, wo unabsorbirten 0,2 Proc. Ammoniak gehen mit den Ausströmungsgasen in einen zweiten Waschapparat, wo etwa 0,17 Proc. von Wasser aufgenommen wird, welches zur Soolenbereitung dient und welches gemeinschaftlich mit dem unter 2 angeführten Ammoniak des Calcinarapparates die Reinigung der Soole von Gyps bewirkt, bez. in der frischen Soole in Form von Bicarbonat gelöst bleibt. Der Rest von etwa 0,03 Proc. wird in einem Säurebehälter abgesaugt.

Diese Angaben sind in dem Schema S. 493 zusammengestellt; es ist der Einfachheit halber auf den Ammoniakverlust in den verschiedenen Stationen keine Rücksicht genommen.

h ein Hinzufügen von Ammoniak in der Destillation behufs Ausgleichung dieser Be-
 te unterbleiben musste. Ebenfalls ist angenommen, dass alle Antheile Ammoniak,
 inn des Kreislaufes ihre Wanderung nach den verschiedenen Apparaten antreten, in
 t ihren Kreislauf vollenden; dies ist in Wirklichkeit nicht der Fall, z. B. braucht der



Ammoniak, welcher durch den Calcinirapparat zur Soolenbereitung geht, mehr Zeit wie
 welcher von den Ausströmungsgasen der Colonne in den ersten Waschapparat trans-
 und von dort vermittels der Waschsoole unmittelbar wieder in den Ammoniak-
 anght. —

Herstellungskosten der Soda sind natürlich sehr verschieden, da die Preise der
 verschieden sind. Steinsalz kostet z. B. in Stassfurt 40 Mark, in Westfalen und
 10 bis 140 Mk. für 10 t. Für 100 k Ammoniaksoda gibt H. Schreib (J. 1895)
 Kostenrechnung:

Salz	190 k für 100 k	0,40 Mk.	. . .	0,76 Mk.
Kalkstein	170 " " " "	0,20 " . . .		0,34
Koks	14 " " " "	1,80 " . . .		0,25
Kohle	90 " " " "	1,30 " . . .		1,17
Ammoniumsulfat	$\frac{3}{4}$ k für 100 k	28 Mk.	. .	0,21
Arbeit und Aufsicht			0,80
Reparaturen			0,40
Diverse			0,30
Amortisation			0,90
Verwaltungskosten			0,50
Packung			0,15
				5,78 Mk.

Hasenclever stellte (1880) für 100 k 100proc. Soda folgende Kostenrechnung:

	1 t kostet	Leblanc	Ammoniaksoda
Kohlen	8 Mk.	400 k = 3,20 Mk.	210 k = 1,68 Mk.
Kalkstein	2	175 = 0,35	166 = 0,33
Salz	15	150 = 2,25	220 = 3,30
Schwefelkies	20	110 = 2,20	— = —
Salpeter	300	1,5 = 0,45	— = —
Salmiak	300	— = —	5 = 1,50
Löhne		= 2,00	1,00
		10,45 Mk.	7,18 Mk.
Ab 250 k Salzsäure zu 1 Mk.	= 2,50 Mk.		
" 15 Schwefel " 3	= 0,45	2,95	
		7,50 Mk.	

Hierzu kommen noch auf beiden Seiten Reparaturen, Beleuchtung, Gehalte, Generalabrechnung u. dgl. Ohne Rücksicht auf die Verwerthung der Nebenproducte ist die Ammoniaksoda etwas billiger als die Leblanc-Soda; auch stellen sich die Anlagekosten und Ausgaben für Reparaturen bei der Ammoniaksoda etwas günstiger. Die Leblanc'sche Methode gewährt dagegen den Vortheil des größeren Spielraums im Verkauf, wenn Schwefelsäure und Sulfat besser als Soda, oder Chlorcalcium besser als Schwefelkies zu verwerthen sind, während solche Zwischenproducte bei der Ammoniaksoda-Fabrikation nicht vorkommen. Die deutschen Fabriken Grevenberg, Duisburg arbeiten mit Steinsalz; steht billige Salzsoole zur Verfügung, so stellt sich die Ammoniaksoda wesentlich günstiger, es sei denn, dass das Brennmaterial an der betreffenden Stelle zu theuer käme.

Kryolithsoda. Soda wird auch bei der Verarbeitung des Kryoliths gewonnen, indem man das Mineral durch Erhitzen mit Kalk aufschliesst:



Letztere Verbindung ist in Wasser löslich und wird durch Kohlensäure gelöst, wobei sich Thonerde niederschlägt, die auf Alaun verarbeitet wird, und die Lösung bleibt ¹⁾. Das Verfahren wird nur noch sehr wenig ausgeführt (J. 1880).

Aetznatron. Seit dem Jahre 1851 wird das Aetznatron entweder in concentrirter Lauge oder als geschmolzenes Natronhydrat unter dem Namen Soda, Seifenstein, caustische Soda, in den Handel gebracht. Meist stellt man das Aetznatron durch Behandeln nicht zu concentrirter Lösungen von Rohsoda mit Kalk dar: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$.

Die Aetznatronlauge wird abfiltrirt (passend über Marmorstückchen), im Vacuumapparate concentrirt, schliesslich in eisernen Schalen auf 1,9 spec. Gew. gebracht, wo sie beim Erkalten fest wird.

G. Lunge versuchte die Grenzen der Umwandlung von Natriumcarbonat in Natriumhydrat durch Kalk festzustellen. Die Versuche unter gewöhnlichem Druck ergaben folgende Zahlen:

1) Im J. 1867 verarbeiteten 5 Fabriken Deutschlands 7500 t Kryolith auf etwa 1000 t calcinirte Soda.

Proc. Na_2CO_3	Die Lauge enthält	Nach dem Causticiren sind vorhanden	
	vor dem Causticiren: Spec. Gew.	im Zustande von NaOH von 100 Th. Natron:	
		Versuch I	Versuch II
2	1,022 bei 15°	99,4 Th.	99,3 Th.
5	1,052 „	99,0	99,2
10	1,107 „	97,2	97,4
12	1,127 „	96,8	96,2
14	1,150 „	94,5	95,4
16	1,169 bei 30°	93,7	94,0
20	1,215 „	90,7	91,0

Ähnliche Versuche, welche unter Druck bei 148 bis 153° ausgeführt wurden, ergaben:

Proc. Na_2CO_3	Vor dem	Nach dem Causticiren sind von 100 Th.	
	Causticiren: Spec. Gew.	Natron vorhanden als NaOH:	
		Versuch I	Versuch II
10	1,107 bei 15°	97,06 Th.	97,5 Th.
12	1,127 „	96,35	96,8
14	1,150 „	95,6	96,6
16	1,169 bei 30°	95,4	94,8
20	1,215 „	91,66	91,61

Man verspricht die Anwendung von Hochdruck bei der Causticirung keine ersichtlichen Vorteile. Wohl aber dürfte es sich empfehlen, gründlicher umzurühren, als es jetzt meist geschieht (vgl. J. 1884, 354; 1885, 293).

Zur Herstellung von 5 t Aetznatron aus Ammoniaksoda sind erforderlich: Apparate von je 14 cbm Inhalt, ferner 4 Verdampfkessel von 2,8 m oberem Durchmesser. Die Wärme der von letzteren Kesseln abgehenden heissen Rauchgase wird in übereinander gelegten Rohrpfannen ausgenutzt. Ferner 2 Schmelzkessel von 2,6 m Durchmesser. Die Causticirapparate erhalten 2 t Ammoniaksoda bei frischer Zersetzung. Die Sodalaug wird bei 17° Bé. causticirt, die erhaltene Lauge zeigt, dass sich etwa 90 Proc. der Soda umgewandelt. Die Lauge wird nun in Rohrgefässen (spez. Vacuumapparate) auf etwa 27° Bé. gebracht und dann in die Vordampfkelasse gelassen, in welchen beim Weiterverdampfen die unzersetzte Soda, bis zu einer Concentration von 48° Bé., durch Aussoggen entfernt wird. Die Lauge wird sodann durch die Saugpumpe der Vacuumpumpe in einen hochstehenden Cylinder aufgesaugt und von da in eine Pfanne abgelassen, in welcher der grösste Theil der noch vorhandenen Soda absetzt. Die geklärte Lauge gelangt alsdann in die Schmelzkessel. Zur Erzielung einer schön weissen Farbe ist auch hier die Anwendung von etwas Salpeter möglich. Tritt eine grünliche Farbe der caustischen Soda ein, welche entweder von einer Verunreinigung oder von einem Mangangehalt des Schmelzkessels herrührt, so wird dieselbe, in gewöhnlicher Weise, durch Zusatz von etwas Schwefel gehoben (J. 1892).

In den meisten Leblanc'schen Sodafabriken stellt man Aetznatron dadurch her, dass man eine Menge Steinkohle, welche man dem Gemisch von Sulfat und Kalkstein (Kreide) etwas vergrössert und die gewonnene Rohsoda sofort mit Wasser von 50° aussetzt. Die Lauge concentrirt man bis auf 1,5 spec. Gewicht, wobei sich Natriumsulfat und Kochsalz am Boden ausscheiden und die Flüssigkeit eine gelbe Farbe (Rothlauge) annimmt, von einer eigenthümlichen Verbindung von Natrium und Schwefeleisen herrührend. Die Lauge wird nachher in grossen Kesseln oder Pfannen erhitzt und, nachdem sie eine hohe Temperatur erreicht, nach und nach auf je 100 k zu erzielendes Aetznatron mit 3 bis 4 k Salpeter versetzt. In dem Verhältnisse als das Wasser entweicht, reagirt der Salpeter auf das Schwefelnatrium und das immer vorhandene Cyannatrium ein und es tritt reichliche Ammoniak- und Stickstoffgasentwicklung statt. Ein Theil dieses Gases rührt von der Zersetzung der Cyanüre her, ein anderer und zwar grösserer

Theil ist eine Folge der Oxydation der Schwefelmetalle, wobei Wasser z... und der Wasserstoff die Salpetersäure zu Ammoniak reducirt. Wenn die a... Masse die Dunkelrothglühhitze erreicht, bemerkt man auf der Oberfläche fein... Graphit (J. 1880, 307).

Für die Oxydation der Schwefelverbindungen bei... stellung von Aetznatron gibt G. Lunge, auf Grund umfassendes... (J. 1883, 333) folgenden Rath: Man oxydire zunächst alles Schwefelnatrium... Luftsauerstoff zu Thiosulfat. Selbst wenn dies nicht billiger zu stehen käm... peter, so hätte man den Vortheil davon, dass das Eisen der Gefässe dabei... gegriffen wird. Das Thiosulfat oxydirt sich durch Luft erst bei höherer... und nur langsam, indem es erst in Schwefelnatrium und schwefligsaures Natrium... Man beschleunigt daher seine Oxydation, indem man Salpeter zusetzt. Es m... dies bei Temperaturen zu thun, bei denen das Thiosulfat noch nicht zerfallen... praktische Regel wäre die, mit dem Salpeterzusatze anzufangen, sobald bei... der Temperatur von Neuem eine Reaction auf Na_2S eintritt, und dann allmählich... Portionen zuzusetzen; dadurch vermeidet man, den Salpeter zu lange in Berührung... Eisen zu lassen, wodurch der Verlust an ersterem und die Abnutzung der Gefäße... ringert wird; auch scheint dies sonst Vortheile darzubieten. Mit dem Salpeter... hört man aber auf, sobald weder Schwefelnatrium noch Thiosulfat mehr vorhanden... was bei etwa 300 bis 360° eintreten wird. Unter diesen Umständen wird die... Wirkung, nämlich die Bildung von Ammoniak als Hauptreaction, erzielt werden... Theorie nach wäre das ja auch darum viel günstiger, weil man das Ammoniak... gewinnen könnte, und man sollte so etwas nie von vornherein als unmöglich... doch ist die Hoffnung auf eine ökonomische Lösung dieser Aufgabe nur schwach... hätte nun allen Schwefel als Sulfit, ein wenig auch schon als Sulfat. So... Ausschöpfen der Salze wird man einen Theil des Sulfites neben dem Sulfat... können; die Hauptmenge wird man beim Schmelzen oxydiren müssen, besser... durch Salpeter, der jetzt meist in Stickstoff übergehen würde, sondern durch... eines Luftstroms. —

Nachfolgende Analysen stammen aus einer Fabrik, in welcher man vorher... Luft entschwefelte Sodarohlauge beim Causticiren mittels eines Luftstromes umrührte.

		Mit Luftstrom causticirt				
		I.	II.	III.	IV.	V.
		Rohlauge	Caust. Lauge	Einge- dampft vor Salpeter- zusatz	Schmelz- lauge	Aus- schöpf- salze
		g im Liter				
						g
Natronhydrat	NaOH	52,0	102,5	267,1	751,6	261,1
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	295,4	32,9	77,2	34,1	365,6
Natriumsulfid	Na_2S	0	0	0	0	0
Natriumthiosulfat	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5,7	2,9	7,1	10,6	5,6
Natriumsulfit	Na_2SO_3	—	—	—	5,6	4,1
Natriumsulfat	Na_2SO_4	4,5	2,5	6,7	2,5	38,9
Natriumchlorid	NaCl	3,1	1,4	3,6	10,6	5,2
Natriumnitrit	NaNO_2	—	—	—	4,7	0
Unlösliches		—	—	—	—	1,0
Natriumferrocyanid	Na_4FeCy_6	Spur	Spur	Spur	—	0
Wasser u. dgl.		941,3	991,6	939,3	722,0	318,5
Summe		1302,0	1133,8	1301,0	1541,7	1000,0

schwefelte Rohlauge; scheidet bei 20,5° Krystalle ab, bei 24° klar. Spec. Gew. bei Siedp. 120°. II. Lauge I verdünnt und causticirt. Flüssigkeit klar bis auf einen Rückstand von Eisenoxyd. Spec. Gew. bei 20°: 1,1338. Siedp. 110°. III. Lauge II eingedampft vor Zusatz von Salpeter. Klar bis auf einen unbedeutenden graulichen Rückstand bei 20° spec. Gew. 1,301; Siedp. 120°. IV. Lauge III mit Salpeterzusatz eingedampft, fertig für den Schmelzkessel. Spec. Gew. bei 18,5°: 1,5417; Siedp. 150°. V. Salz, beim Eindampfen der Lauge III ausgeschöpft wurde. Grauweiss, gleichförmig, in Wasser auf 0,1 Proc. Rückstand (wesentlich Eisenoxyd) löslich. VI. Salz, das beim Eindampfen der Lauge IV in den Klärkästen ausfiel. Hiervon war etwa ein Viertel Flüssigkeit, das abgoss; es hinterblieb eine schmutzige, dickbreiige Masse, die gut gemischt

Jurisch (J. 1898) zeigte sich ein Fass Aetznatron aus der neueingerichteten Anlage einer österreichischen Ammoniaksodafabrik beim Oeffnen licht fleischfarbig. Im Innern war ein Kern von grauen Farben bis bläulichgrün vorhanden, auch waren die Wände dunkler. Stücke aus dem Mantel lieferten eine gelbliche Lösung und ergaben bei Analyse (II). Aus dem Kern wurden zur Analyse (IIa) nur dunkelgraue Stücke

	II	IIa
HNaO	84,220 Proc.	84,174 Proc.
Na ₂ CO ₃	8,353	6,807
Na ₄ SiO ₄	0,831	1,669
NaCl	4,692	4,456
Na ₂ SO ₄	3,381	2,900
Na ₂ SO ₃	0,003	0,001
Na ₂ S ₂ O ₃	0,002	0,001
Na ₂ S	0	0
Fe ₂ O ₃	0,002	0,016
Al ₂ O ₃	0,008	0,018
Mn ₂ O ₃	0,007	0,017
CaO	0,013	0,174
MgO	0,006	0,006
CuO	—	0,007
KCl	nicht bestimmt	nicht bestimmt
	101,518 Proc.	100,246 Proc.
	Proc.	Proc.
Titer des Natriumhydroxyds . . .	111,590 Na ₂ CO ₃	111,530 Na ₂ CO ₃
Titer des Carbonats und Silicats . .	9,310 Na ₂ CO ₃	8,730 Na ₂ CO ₃
Alkalimetrischer Titer	120,900 Na ₂ CO ₃	120,260 Na ₂ CO ₃
	Proc.	Proc.
Titer des Silicats allein	0,957 Na ₂ CO ₃	1,923 Na ₂ CO ₃
Kieselsäure	0,271 SiO ₂	0,544 SiO ₂
Oxydirt, Gesamtsulfat	3,388 Na ₂ SO ₄	2,903 Na ₂ SO ₄
Erdige und metallische Verunreinigung	0,036	0,238

NaCl ist aus der Chlorbestimmung berechnet und umfasst auch das KCl. Kupferoxyd stammt aus dem Robert-Vacuumapparat. Daraus ergibt sich, dass im Inneren und metallischen Verunreinigungen sich anhäufen und hier etwa zehnmal so vorhanden sind als im Mantel. — Um den Kern möglichst klein zu machen oder gar zu vermeiden zu bringen, muss man daher das fertig geschmolzene Aetznatron vor dem Abgießen möglichst gut klären lassen und dafür sorgen, dass der Bodensatz während des Ausgießens nicht aufgerührt wird. Con und Hurter wollen zur Zersetzung des Schwefelnatriums durch die Elektroden einen schwachen elektrischen Strom leiten. Der Schwefel setzt sich auf der Kathode ab, welche durch Bürsten u. dgl. reingehalten wird, an der Kathode bildet sich die kleine Menge Natriumhydrat. Durch stärkere Ströme (auf 1 qm Elektrode 30 bis 40 Amp.) wird das Schwefelnatrium sofort in Sulfat verwandelt. Zur Vermeidung von Polarisation verwendet man Wechselströme oder bewegte Elektroden (vgl. J. 1880, 297; 1883, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000)

Gehalt von Aetznatronlaugen nach dem spec. Gewicht bei

Spec. Gew.	Baumé	Proc. Na ₂ O	Proc. NaOH	1 cbm entt.	
				Na ₂ O	
1,007	1	0,47	0,61	4	
1,029	4	2,10	2,71	22	
1,045	6	3,10	4,00	32	
1,060	8	4,10	5,29	43	
1,075	10	5,08	6,55	55	
1,091	12	6,20	8,00	68	
1,108	14	7,30	9,42	81	
1,125	16	8,50	10,97	96	
1,142	18	9,80	12,64	112	
1,162	20	11,14	14,37	129	
1,180	22	12,33	15,91	146	
1,200	24	13,70	17,67	164	
1,220	26	15,18	19,58	185	
1,241	28	16,76	21,42	208	
1,263	30	18,35	23,67	232	
1,285	32	20,00	25,80	257	
1,308	34	21,55	27,80	282	
1,332	36	23,20	29,93	309	
1,357	38	25,17	32,47	342	
1,383	40	27,10	34,96	375	
1,410	42	29,05	37,47	410	
1,438	44	31,00	39,99	446	
1,468	46	33,20	42,83	487	
1,498	48	35,70	46,15	535	
1,530	50	38,00	49,02	581	

Das Aetznatron findet seine Hauptanwendung in der Seifenfabrikation, arbeitung und Reinigung der Producte der trockenen Destillation der Braunkohle Zwecke der Darstellung von Paraffin, Solaröl und Carbolsäure, zum Reinigen des zur Bereitung des Natronwasserglases und zur Erzeugung der Holzcellulose für die Pap und der Fabrikation des Alizarins, des Resorcins u. dgl.

Darstellung von Alkalisuperoxyd. Nach E. de Haën v Alkalinitrate mit Kalk oder Magnesia gemischt, indem man auf 100 Th. Salp 70 bis 90 Th. Magnesia bez. Kalk nimmt. In feuerfesten Gefässen steigender gesetzt, beginnt die Masse bei Dunkelrothglut nitrose Gase zu entwickeln, die s bei Rothglut allmählich durch Sauerstoff und Stickstoff verdrängt werden. Rothglut ist die Zersetzung vollendet. Die erhaltene graue poröse Masse wird zwischen 300 und 500° liegenden Temperatur mit trockener und kohlensäure behandelt, wobei das Alkalioxyd in Superoxyd übergeht. Trägt man n pulverte Masse unter Rühren in kaltes Wasser ein, so erhält man nach Entfe unlöslichen Kalks oder der Magnesia eine Superoxydlösung, die direct zum B verwendet werden kann. Lässt man die Superoxydlösung mit dem Kalk- oder M niederschlag unter beständigem Rühren zusammen, so setzt sie sich mit dem ständig und mit der Magnesia unvollständig zu Alkalihydrat und Calcium- be siumsuperoxyd um. Es kann jedoch auch die klare Superoxydlösung mit Calcium-, Strontium- oder Baryumsalzen oder deren Hydraten versetzt werden die Erdalkalisuperoxydhydrate unlöslich ausfallen.

Der Apparat zur Herstellung von Natriumsuperoxyd von H. Ne (J. 1897) besteht aus einem System von flachen Metallkästen, die so a sind, dass sie von den Feuergasen eines Ofens umspült und auf einer T

400° erhalten werden. Gusseiserne Kammern K (Fig. 425 u. 426), die nach
 reh mit Asbest abgedichtete Thüren T verschlossen sind, enthalten die flachen
 die zur Aufnahme des Natriums dienen. Die Kammern sind mit Stutzen S
 auftritt und -austritt versehen und können durch Krümmer nach Belieben
 unter einander mit einer Centralluftleitung L
 und einer Centralableitung L_1 verbunden
 werden. Die Schaltung ist so angenommen,

Fig. 425.

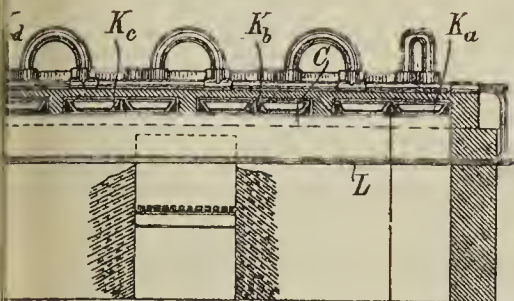
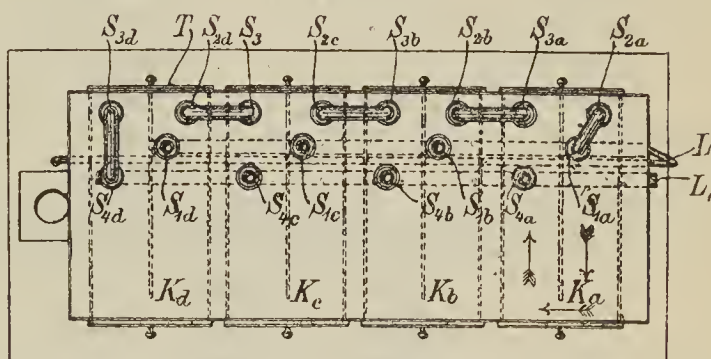


Fig. 426.



luft von der Leitung L durch die Stutzen S_{1a} und S_{2a} in die Kammer K_a ein-
 dieser durch S_{3a} und S_{2b} in Kammer K_b u. s. w., bis sie endlich durch S_{4d} und
 L_1 den Ofen verlässt. Die Schaltung lässt sich so bewerkstelligen, dass jede
 nern in cyklischer Vertauschung als erste in den Kreislauf eingefügt werden
 s ist dann jedesmal die vorhergehende Kammer diejenige, bei der der Luft-
 tritt findet. Die Kammern sind durch Scheidewände in der Längsrichtung
 so dass der Luftstrom den durch Pfeile, wie in K_a , bezeichneten Weg zu
 hat. Sobald der Ofen genügende Temperatur zeigt, werden sämtliche
 mit Natrium beschickt, in die Kammern geschoben und die Thüren luftdicht
 n. Die Schaltung wird so eingestellt, dass die Luft in Kammer K_a eintritt,
 nern bis K_d passirt und aus Kammer K_d austritt. Nach gehöriger Zeit wird
 K_a geöffnet, der Kasten entleert und frisch beschickt und die Schaltung
 so dass die Luft nunmehr den Weg $K_b K_c K_d K_a$ nimmt. In gleichen
 äumen werden jetzt die anderen Kammern beschickt und entleert, so dass
 die letztbeschickte Kammer den austretenden und die demnächst zu ent-
 Kammer den eintretenden Luftstrom erhält. Es empfiehlt sich, die zutretende
 getrocknet und kohlensäurefrei gemacht sein muss, vorher auf 350 bis 400°
 en (J. 1897).

riumbicarbonat (zweifach-kohlensaures Natron), NaHCO_3 , wird dar-
 indem man gewaschene Kohlensäure durch eine Auflösung von Natrium-
 leitet. War die Lösung concentrirt, so scheidet sich das Bicarbonat als
 sches Pulver aus, war sie verdünnt, so erhält man grosse Krystalle. Da
 re jedoch nur langsam von der Lösung absorbirt wird, so ist es vortheilhafter,
 säure auf das krystallisirte oder zum Theil verwitterte Natriumbicarbonat ein-
 lassen. Man nimmt ein Gemenge von 1 Th. krystallirtem Natriumcarbonat
 verwittertem Salz oder auch ein Gemenge beider Salze zu gleichen Gewichts-
 d bewirkt die Sättigung dieses Gemenges durch Gährungskohlensäure oder am
 durch beim Brennen von Kalk erhaltene Kohlensäure. Wo Kohlensäure der
 rönt, ist die Bereitung dieses Salzes sehr vereinfacht. Das Bicarbonat vom
 sodaprocess (S. 483) ist meist ammonhaltig.

kell und Hurter wollen das wasserfreie neutrale kohlensaure Natrium durch gleich-
 andlung mit Wasserdampf und Kohlensäure in Bicarbonat überführen.

Das Natriumbicarbonat krystallisirt in monoklinischen Tafeln, reag alkalisch und verliert schon bei 70°, sowie beim Kochen seiner Lösung Kohlensäure als Monocarbonat über. In trockener Luft verwandelt es sich nach und nach in Sess 100 Th. Wasser lösen bei 0° 6,0 Th., und bei 15° 8,85 Th. Natriumbicarbonat. Man zur Entwicklung von Kohlensäure bei der Herstellung von moussirenden Getränken. Bereitung von Brot ohne Gährung (mit Salzsäure oder mit saurem Calciumphosphat) der Thonerde aus der Natrium-Aluminat-Lösung (in der Kryolith- und Bauxit-Indus

Einfuhr und Ausfuhr Deutschlands betrug im J. 1899 :

	Menge	Einfuhr Werth in 1000 Mk.	Menge	Ausfuhr Werth
Aetznatron	1267 t	253	3 884 t	
Natriumbicarbonat	190	21	879	
„ sulfat	7560	227	38 178	
„ schwefl. u. hypos.	213	21	5 495	
Soda, kryst.	92	5	1 705	
„ calc.	514	49	40 566	

Von K r y s t a l l s o d a kostete in England die Tonne :

Jahr	Lstr.	s.	d.	
1800	44	10	0	T. Bell and R. C. Clapham.
1810	59	1	0	„
1820	36	10	0	„
1830	18	5	0	„
1840	10	2	6	„
1850	5	10	0	„
1860	6	15	0	„
1868	4	2	6	„
1878	3	12	6	E. K. Muspratt.
1889	2	2	6	Newcastle Daily Chronicle.

Chlorindustrie.

Salzsäure, Chlorwasserstoff. Weitaus die meiste Salzsäure wird gewo Zersetzen von Chlornatrium mit Schwefelsäure (S. 463), verhältnissmässig Herstellung von Potasche aus Chlorkalium nach dem L e b l a n c 'schen Ver Zersetzung von Chlormagnesium (S. 513). Die entweichenden Dämpfe we Wasser in Lösung gebracht. Dieses geschieht um so leichter und vollstä weniger dieselben mit Verbrennungsgasen u. dgl. gemischt und je niedriger ratur des Wassers ist. 1 g Wasser löst (unter 760 mm Druck) bei

Temperatur	Chlorwasserstoff	Temperatur	Chlorwasserstoff
0°	0,825 g	24°	0,700 g
4	0,804	28	0,682
8	0,783	32	0,665
12	0,762	36	0,649
16	0,742	40	0,633
20	0,721	44	0,618

Die Salzsäuredämpfe werden meist durch eine grosse Anzahl Thongefässe in entgegengesetzter Richtung wie das Wasser geleitet, so dass die fast gesätti mit den concentrirtesten Gasen in Berührung kommt. Empfehlenswerth ist von P ü t z e r (J. 1897) vorgeschlagene Schrägstellung des Verbindungsrohres für die Ueberleitung der Flüssigkeit. Die oberen Ansätze werden durch gebog rohre verbunden. Cellarius (J. 1899) empfiehlt eine längliche niedrige Absorptionsgefässe mit gewölbtem Boden *a* (Fig. 428). Das Gas tritt du stützen *d* in den Absorptionsapparat hinein und aus ihm heraus und wird Apparat in den anderen durch gewellte Rohrstücke *e* und durch Bogenstücke

ung der Wandung von den Rohren *e* hat den Zweck, auch bei der Ueberleitung von einem Apparat zum anderen grosse Kühlflächen zu schaffen. (Vgl. J. 8.) Der Raumersparniss wegen verwendet man auch oft allein oder am Ende eine Reihe Thürme, deren Füllung (der Koks) mit Wasser berieselt. Erwährt haben sich auch hierfür Tenthürme (S. 400).

Fig. 427.

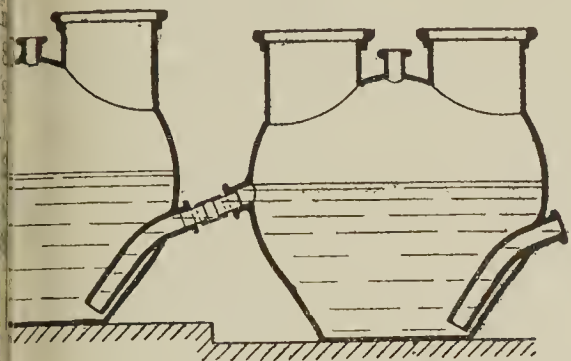
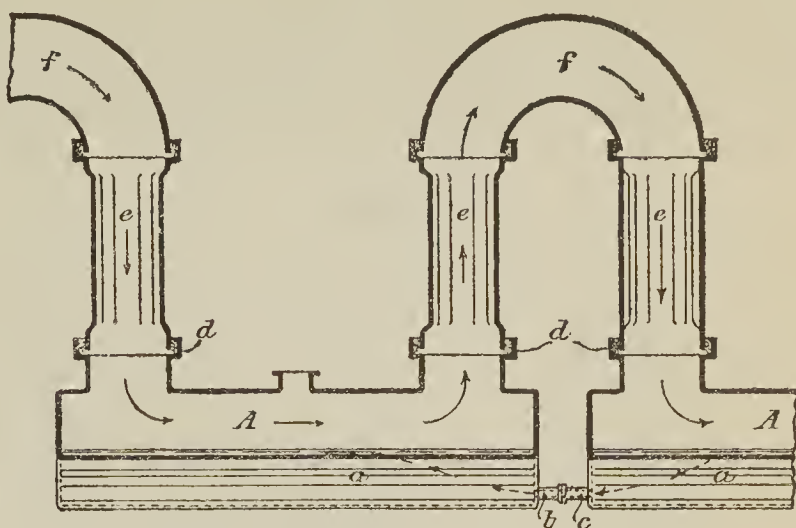


Fig. 428.



Herstellung arsenfreier Salzsäure ist leicht durch Destillation mit Chlorür zu erzielen, wobei das Arsen in die ersten Antheile des Destillates übergeht. Man setzt eine 30- bis 40proc. Säure mit etwas Eisenchlorür, entfernt die bei der Destillation zuerst übergehenden 30 Proc. als arsenhaltig und fängt die dann übergehenden 60 Proc., welche rein sind, gesondert auf. Auf diese Weise erhält man eine 30proc. Säure. Es wird ferner empfohlen, das Salzsäuregas mit kochendem Wasser zu waschen (J. 1896, 397).

Hebung von Salzsäure (Schwefelsäure, Salpetersäure) auf mässige Höhen kann durch Membranpumpen, Thonpumpen, Emulseure, Pulsometer u. dgl. ausgeführt werden. Für die in eisernen Druckkesseln leicht zu hebende Schwefelsäure sollen die Mann'schen Vorrichtungen vortheilhaft sein (J. 1887). — Die Vorrichtung von Mann wird für Schwefelsäure aus einem Gusseisenkessel und Bleiröhren, für Salzsäure und Salpetersäure aus einem Thongefäss und Thonröhren hergestellt. Fig. 429 zeigt einen eignen sich besonders für Gusseisen. Der Deckel *a* wird auf den Kessel aufgedichtet. *c* ist das Mannloch (welches bei dem Thongefässe fortfallen kann), durch dessen Deckel das Steigrohr *d* und das Luftdruckrohr *e* hindurchgehen. Das Steigrohr *d* ist mit dem seitlichen Heber *f* verbunden, welcher das Spiel des Apparates

Das Speiserohr *g* steht in Verbindung mit dem Säurebehälter *h*; dieser muss so aufgestellt sein, dass selbst bei völlig angefülltem Pulsometer und fast leerem Behälter *h* noch eine Flüssigkeitssäule von etwas grösserer Höhe, als die Länge des Hebearmes von *f* beträgt, auf dem Pulsometer lastet. Die Klappe *i*, welche durch ein Kugelventil oder (namentlich bei Salzsäure oder Salpetersäure) durch ein unteren Ende von *g* angebrachtes Kautschukrohr mit Schlitz (Bunsen-Ventil) ersetzt werden kann, verhindert das Zurücksteigen von Säure, während sie in *d* aufsteigt. Das Rohr *d* muss so angelegt sein, dass man es mit dem Heber *f* zur Besichtigung des letzteren herausziehen kann.

Der Apparat arbeitet wie folgt. Die Flüssigkeit läuft aus dem Behälter *h* durch *g* nach *b*, wo sie ohne Unterbrechung von der Luftpumpe her durch *e* einströmende Druckluft durch *f* aufsteigt. Sobald sich das Gefäss *b* bis zur oberen Mündung von *f* gefüllt hat, kann die Flüssigkeit nicht mehr gut hinaus, und entsteht daher schon ein wenig Druck. Trotzdem steigt in *b* durch das Trägheitsmomentes die Säure noch immer etwas höher, kommt bis zum höchsten Punkte des Hebarmes (bei *k*) und bringt diesen zum Fliessen, worauf sich sofort das Flüssigkeits-

niveau in allen Röhren auf die Höhe der Ausflussöffnung von f , also auf m einsteht, die Luft nicht mehr entweichen kann, so vermehrt sich der Druck allmählich und die Säure steigt im Rohre d auf, während sie in dem Kessel b sinkt. Da der Druck auf dem Flüssigkeitsspiegel in b auf allen Punkten der gleiche sein muss, und jeder Punkt auch den Gegenstand der Flüssigkeitssäule in d auszuhalten hat, so muss die Säure innerhalb des äusseren Heberschenkels von f genau ebenso wie in dem Kessel b sinken (wie dies genau eingestellt werden kann, werden wir unten sehen) und das Niveau in beiden schliesslich bei n ankommen. Jetzt wird, da die Höhe der Säule am unteren Ende l

Fig. 429.

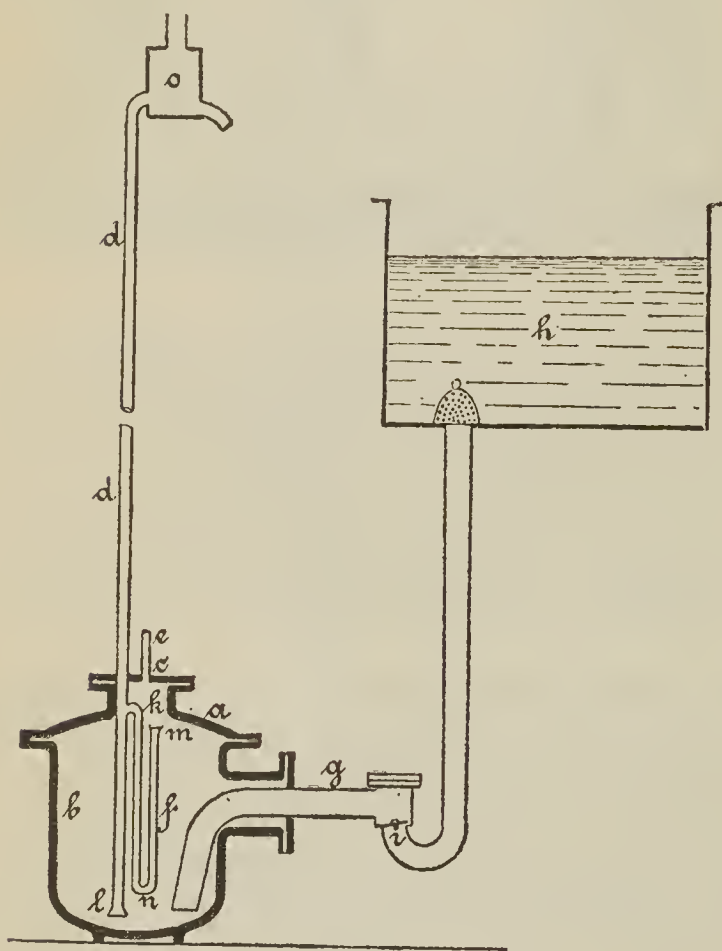
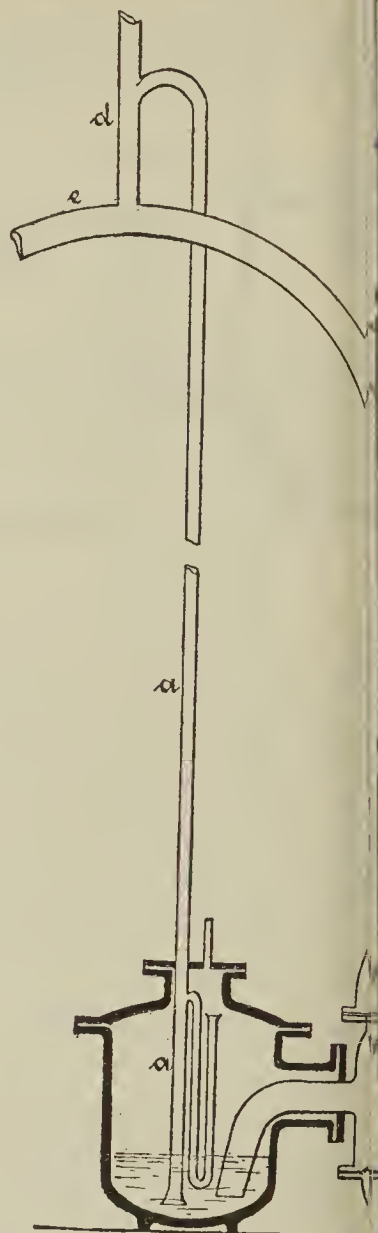


Fig. 430.



des Rohres d bis zu einem oberen Ausflusse o immer noch etwas grösser als diejenige, die dem tiefsten Punkte des Hebers n bis zum Ausflusse o ist, die Luft die Säure von b hinauswerfen, der Druck im Innern von b wird aufhören, und dieses Gefäss wird von Neuem von h aus durch i und g anfüllen können. Selbst wenn durch Zufall bei o die Wirkung etwas Säure aus d nach dem Heber f zurückgeflossen wäre und diesen hätte, so wird doch der dadurch verursachte Druck die Anfüllung von b und h nicht verhindern können, da, wie oben angeführt, durch dessen höhere Aufstellung für einen entsprechenden Druck aus h gesorgt ist. — Sollte während der Hebung der Säure der Ausfluss aus o der Reibung in d nicht so stark sein, als dem Volum der bei e eintretenden Luft entspricht, wird natürlich starker Druck auf den Flüssigkeitsspiegel in b entstehen, und kann so die Säure im Heber bis an den Punkt n gedrückt werden, ehe das äussere Niveau in b gesunken ist; alsdann wird die Luft unaufhörlich in Blasen durch n nach d und o ausströmen, indem sie die entsprechende Flüssigkeitsschicht schwebend hält. Dieses Durchglucken der Luft kann man aber leicht von aussen hören, wenn man das Ohr an d legt und kann dann diesen Unzustand beheben, indem man zunächst den Durchlufthahn ein wenig schliesst und später auf dem Wege eine bleibende Regulirung anbringt, die bewirkt, dass der Druck in dem Pulsonometer höher als einige Centimeter über den zur Hebung im Rohre d nöthigen steigt. In dem Pulsonometer, welches 5 bis 6 mm weit ist, wird zwischen dem darauf angebrachten (hier gezeigten) Abschlusskahn und der Mündung von e in dem Deckel c eine Flantschenventil eingeschaltet, in welche ein Kupferscheibchen eingelegt ist, das ein Loch von etwa 1 mm Durchmesser enthält. Findet man, dass bei offenem Hahne dieses Loch noch zu weit ist, dass die Luft im Steigrohre d durchgluckt, anstatt die Säure zu heben, so verengert

in Kupferscheibchen so weit als nöthig, und braucht dann den Hahn nur jedesmal ganz sobald der Apparat in Gang gesetzt werden soll. Alsdann kann er Jahre lang ohne weiten, so lange nicht fremde Körper in das Ventil *i* gerathen. — Da man während von *b* natürlich Druckluft verliert, so ist es besser, den Behälter *h* so hoch wie möglich stellen, mindestens 1,5 m über dem Pulsometer, und das Speiserohr *g* recht weit zu Die Druckluft muss durchaus unter gleichförmiger Spannung stehen, also der Com- einem Windkessel oder anderweitigem Regulator verbunden sein, so dass der Zeiger messers constant bleibt. Die Oeffnung in der durchbohrten Regulirungsscheibe muss ehsten im Apparate eintretenden Druck eingerichtet sein.

Säure auf eine grössere Höhe zu heben, als der Druck der Luftpumpe gestattet, z. B. 35 m Höhe mit Luft von 4 At., kann man so verfahren, dass man einen zweiten Pulso- mittlerer Höhe aufstellt und beide so regulirt, dass sie richtig zusammenspielen. Es Allem darauf an, dass das Ventil *i* richtig functionirt und vermittels eines Reinigungs- cht immer wieder in Ordnung gebracht werden kann, da dieses Ventil der einzige Theil des Apparates ist; bei Salzsäure oder Kammerschwefelsäure kann es von bei Schwefelsäure von 60° B. und darüber muss es von Blei und sehr sorgfältig ge- en, weil bei nicht völliger Dichtheit desselben natürlich die Leistung des Pulsometers sinkt. — Der grosse Vortheil dieses Apparates ist der, dass er, einmal richtig ein- r keiner Bedienung bedarf und vielmehr Tag und Nacht ohne Unterbrechung wirkt; iessen oder Oeffnen eines Hahnes wird er augenblicklich ab- oder angestellt. Die Kosten desselben betragen viel weniger als der Brucheisenwerth der gewöhnlichen el. — Fig. 429 stellt ein Pulsometer von 50 l Gesammtraum und 40 l nützlichem Raum teigrohr *d* muss 35 mm weit sein. Die Luft wird dann beim Eintritt durch den Heber l Flüssigkeitssäule heben und hinausschleudern, während bei einem weiteren Rohre der Säure zurückfliessen und Luft daneben aufsteigen würde. Der Apparat kann in der Stunde geben und in 24 Stunden 25 bis 30 cbm Säure heben. Der Apparat welcher für grössere Geschwindigkeit bestimmt ist, hat ein inneres Steigrohr *a* von am Weite und ein erheblich weiteres äusseres, mit Ventil versehenes Speiserohr *b*, auf in weites Druckrohr *c*, ebenfalls mit einem Ventil, aufsitzt, das in der gezeigten Art eigrohr *a* nahe an dessen Ausmündung verbunden ist und welches natürlich stets gefüllt er Ausfluss geschieht dann unter dem Drucke der Säule *d e* und kann bei grosser Weite c eine ausserordentlich grosse Leistung ergeben. (J. 1889.)

enschaften. Die Salzsäure bildet eine farblose, häufig durch Eisenchlorid oder e Stoffe gelblich gefärbte Flüssigkeit von stechendem Geruche. Bei 20° kann er das 475fache seines Volumens an Chlorwasserstoff absorbiren; die alsdann Flüssigkeit enthält 42,85 Proc. Chlorwasserstoff.

Gewichte von Salzsäuren verschiedener Concentration nach Lunge (J. 1891).

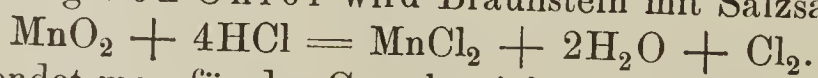
Gew. 15° 4° R.)	Grad Baumé	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure		1 l enthält g HCl
		Proc. HCl	Proc. 20gräd. Säure	
00	0,0	0,16	0,49	16
05	0,7	1,15	3,58	12
10	1,4	2,14	6,66	22
15	2,1	3,12	9,71	32
20	2,7	4,13	12,86	42
25	3,4	5,15	16,04	53
30	4,1	6,15	19,16	64
35	4,7	7,15	22,27	74
40	5,4	8,16	25,42	85
45	6,0	9,16	28,53	96
50	6,7	10,17	31,68	107
55	7,4	11,18	34,82	118
60	8,0	12,19	37,97	129
65	8,7	13,19	41,09	141

Vol.-Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure		1
		Proc. HCl	Proc. 20gräd. Säure	
1,070	9,4	14,17	44,14	
1,075	10,0	15,16	47,22	
1,080	10,6	16,15	50,31	
1,085	11,2	17,13	53,36	
1,090	11,9	18,11	56,41	
1,095	12,4	19,06	59,37	
1,100	13,0	20,01	62,33	
1,105	13,6	20,97	65,32	
1,110	14,2	21,92	68,28	
1,115	14,9	22,86	71,21	
1,120	15,4	23,82	74,20	
1,125	16,0	24,78	77,19	
1,130	16,5	25,75	80,21	
1,135	17,1	26,70	83,18	
1,140	17,7	27,66	86,17	
1,1425	18,0	28,14	87,66	
1,145	18,3	28,61	89,13	
1,150	18,8	29,57	92,11	
1,152	19,0	29,95	93,30	
1,155	19,3	30,55	95,17	
1,160	19,8	31,52	98,19	
1,163	20,0	32,10	100,00	
1,165	20,3	32,49	101,21	
1,170	20,9	33,46	104,24	
1,171	21,0	33,65	104,82	
1,175	21,4	34,42	107,22	
1,180	22,0	35,39	110,24	
1,185	22,5	36,31	113,11	
1,190	23,0	37,23	115,98	
1,195	23,5	38,16	118,87	
1,200	24,0	39,11	121,84	

Anwendung. Salzsäure wird besonders zur Darstellung des Chlores, Kalium- und anderer Chlorpräparate (z. B. Chloralhydrat, Chloroform, Chlorbenzyl, Benzolchloromethyl) angewendet, sie dient ferner zur Fabrikation des Salmiaks, des Chlorantimon, der Darstellung der Kohlensäure bei der Mineralwasserfabrikation, in der Farbenfabrikation.

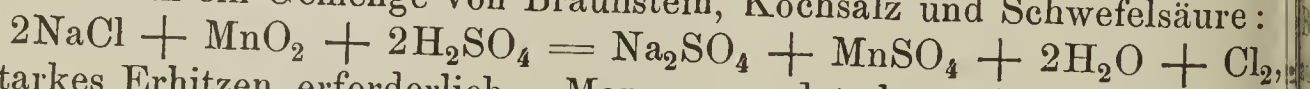
Chlor, Chlorkalk und Chlorate.

Zur Herstellung von Chlor wird Braunstein mit Salzsäure erwärmt:



Als Entwickler verwendet man für den Grossbetrieb einen aus Steinplatten hergestellten und mit heissem Theer getränkten Kasten von 1 bis 2 cbm Inhalt. Die Entwicklung geschieht durch Dampf.

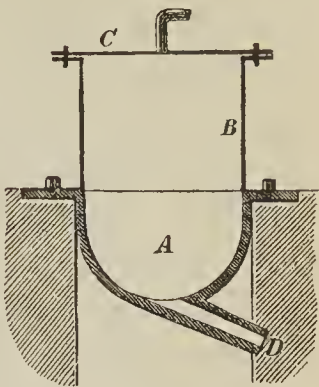
Benutzt man ein Gemenge von Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure:



so ist starkes Erhitzen erforderlich. Man verwendet dann einen dicken gusseisernen Kessel A (Fig. 431), dessen Ablassstutzen D mit vorgelegtem Thon und einem Korkstopfen verschlossen wird. Der aufgeschraubte Bleicylinder B, dessen Decke ein Gasableitungsrohr trägt, dient als Steigraum. Die Entwicklung des Chlors geschieht vor Kessel A vor sich, das Eisen wird, so lange ein Ueberschuss von Braunstein vorhanden ist, nur langsam angegriffen. Ist der Kessel durchgefressen, so ist in kurzer Zeit

gegen Kosten ein neuer eingesetzt. Der Bleicylinder *B* ist am untern Theile, Blei hauptsächlich angegriffen wird, stark verdickt, der obere Theil, der nicht der Flüssigkeit in Berührung kommt, überzieht sich bald mit einer dicken von Chlorblei und wird dann wenig mehr angegriffen. Die Flüssigkeit wird aus dem Stutzen *D* abgelassen, das Gefäss mit Wasser gut nachgespült (J. 1887).

Fig. 431.



Wiedergewinnung des Mangansuperoxyds meist nach dem Verfahren von W. Weldon (J. 1868), indem man zu den wesentlich aus Manganchlorür bestehenden nachdem daraus durch Calciumcarbonat Eisenoxyd, und Schwefelsäure (als Gyps) gefällt wurde, auf 1 Mol. Chlorür etwa 2 Mol. Kalkhydrat gesetzt werden, worauf ein Manganoxydul, Kalkhydrat und Chlorcalcium bestehende Dampfstrom auf 50 bis 70° gebrachte Gemisch trockene Luft eingepresst wird. Dadurch wird das Oxydulhydrat rasch oxydirt, Calciummanganit (CaMnO_3) oder auch Bimanganit $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MnO}_2$ bildet. Altene Superoxydschlamm wird wieder wie Braunstein mit Salzsäure zersetzt, Calciumlauge eingedampft um als conc. Lauge (z. B. für Eismaschinen) oder als Chlorcalcium verwendet zu werden, oder aber mit Schwerspath und Kohle geglüht um zu liefern (J. 1889, 443; 1894, 491).

Nach Lunge (J. 1892) ergaben Versuche folgende Löslichkeit von Kalk in Chlorlösungen von verschiedenem Gehalte bei Temperaturen von 20 bis 60° (angegeben in CaO auf 100 cc Chlorcalciumlösung):

Temperatur	20°	40°	60°	80°	1000°
CaCl ₂ -Lösung	0,1374	0,1162	0,1026	0,0845	0,0664
„	0,1370	0,1160	0,1020	0,0936	0,0906
„	0,1661	0,1419	0,1313	0,1328	0,1389
„	0,1857*	0,2249	0,2204	0,2295	0,2325
„	0,1630*	0,3684*	0,3664	0,4112	0,4922

In den mit * bezeichneten Fällen war ein Niederschlag von Calciumoxychlorid entstanden, die Lösung etwas Chlorcalcium entzog.

Die Versuche ergaben, dass im Anfange der Oxydation die Bildung des Manganits um so langsamer vor sich geht, je mehr Chlorcalcium vorhanden ist, die Oxydation bei 1 Mol. CaCl_2 fast dreimal so schnell wie bei 6 Mol. geht; das Verhältniss verschiebt sich aber stetig mit der Dauer des Lufteinblasens; nach dem Blasen ist schon etwa Gleichgewicht eingetreten, und nach 10stündigem Blasen zeigt ganz regelmässig der Oxydationsgrad mit der Menge des vorhandenen Mangans. Bei 1 Mol. CaCl_2 findet man nur 77,25 Proc. MnO_2 . Der Oxydationsgrad ist ziemlich schnell, bis der Chlorcalciumzusatz 3 Mol. beträgt, wo er = 83,3 Proc. noch langsam bis 85,5 Proc. In der Grosspraxis kommt man selbst bei dem Blasen selten erheblich über 79 oder 80 Proc. MnO_2 , und zwar bei kleineren Blasen in etwa 3 Stunden, bei grösseren, mit sehr kräftigen Luftpumpen, in etwa 10 Stunden. Daraus folgt, dass ein Zusatz von 3 Mol. Chlorcalcium auf jedes Atom Manganoxydul das zweckmässigste Verhältniss für die Oxydation ist. Unterhalb 3 Mol. CaCl_2 geht die Oxydation ganz erheblich langsamer vor sich; über 3 Mol. zuzusetzen, wäre umständlicher, und gibt bei mässiger Blasezeit (im Kleinen 7 bis 8 Stunden) keinen nennenswerthen Vortheil, auch bei längerem Blasen einen vermuthlich noch zu erzielenden Gewinn. Immerhin fällt die Operation im Ganzen stets um so günstiger aus, je mehr Chlorcalcium zugesetzt wird.

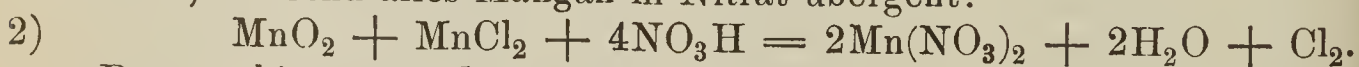
aus, je mehr Chlorcalcium vorhanden ist. — Das Chlorcalcium löst einen suspendirten $\text{Mn}(\text{OH})_2$ auf, und letzteres wirkt nun nachtheilig auf die Oxydation der ungelösten $\text{Mn}(\text{OH})_2$ durch den Luftsauerstoff ein. Je mehr CaCl_2 vorhanden ist, desto mehr $\text{Mn}(\text{OH})_2$ geht in Lösung, und desto mehr macht sich dessen verzögernde Wirkung geltend. Da jedoch die Oxydation nur verzögert, nicht gehemmt wird, allmählich immer mehr MnO_2 (oder vielmehr CaMnO_3), das sich ebenfalls zu MnO_2 oxydirt, der Chlorcalciumlösung auflöst und die erwähnte braune Flüssigkeit gibt, so ist die Oxydationswirkung eine beschleunigte ist. So wird nach einer gewissen Zeit die verzögernde Wirkung der MnO -Lösung durch die beschleunigende der MnO_2 -Lösung aufgehoben, und noch später wird die letztere sogar vorwaltend. Jetzt macht es auch geltend, dass die Menge des in Lösung gehenden MnO_2 ebenfalls mit der Menge des aufgelösten CaCl_2 steigt, und demnach muss in dem späteren Stadium die Beschleunigung der Oxydation mit der Menge des vorhandenen Chlorcalcium proportional sein.

Nach neueren Vorschlägen von Weldon (J. 1884) werden die Manganchlorüre durch Wasserdampf gedampft und für sich oder mit festem Chlorcalcium und Chlormagnesium sowie früherer Operation erhaltenen Magnesium- oder Manganmanganit gepulvert, in einer eisernen Retorte behandelt, welche von aussen erhitzt und so eingerichtet ist, dass an einem Ende das Pulver regelmässig und selbstthätig eingeführt und am anderen Ende das feste Product ebenso entleert werden kann. Das Verfahren scheint keinen Beifall zu finden zu haben.

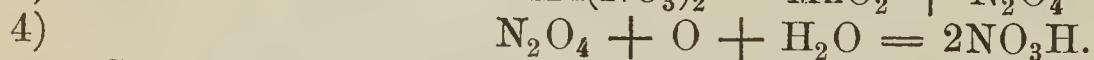
Nach dem Vorschlage von J. Alsberge (J. 1889 u. 1890) lässt man MnO_2 auf Mangandioxyd einwirken, dass die Hälfte des MnO_2 unverändert bleibt:



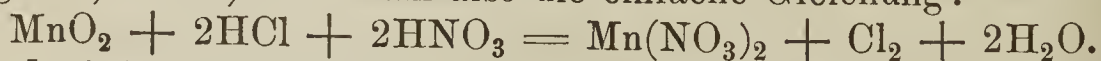
Nun setzt man Salpetersäure zu und erwärmt auf höchstens 105° (in der Regel scheint man nicht über 50 bis 60° zu gehen); wobei sich die zweite Hälfte des MnO_2 entwickelt, während alles Mangan in Nitrat übergeht:



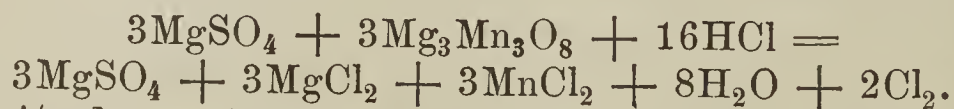
Dann erhitzt man den Rückstand auf eine nicht ganz bis zur dunklen braunen steigende Hitze, wobei Mangandioxyd regenerirt wird, während Stickstoffoxyde abgehen und durch Luft und Wasser zu Salpetersäure regenerirt werden:



Schlösing (1862) hat bereits vorgeschlagen, das Mangandioxyd gleich mit einer Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure zu behandeln, durch gelindes Erwärmen das Chlor auszutreiben, die zurückbleibende Lösung von Mangannitrat zur Trockne zu bringen und durch höheres Erhitzen wie oben MnO_2 und HNO_3 zu regeneriren. Nach der Gleichungen 1) und 2) hätte man also die einfache Gleichung:



Nach P. de Wilde und Rey chler (J. 1891) erhitzt man das durch gleiche Aequivalente von krystallisirtem Magnesiumsulfat, Chlormagnesium und Manganchlorür erhaltene fast wasserfreie Gemenge dieser Stoffe bei Luftzutritt auf 525° , es entweicht Salzsäure und Chlor. Wenn man den Rückstand, $\text{Mg}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$, erhitzt und einen Strom Chlorwasserstoffgas darüber leitet, so entsteht Chlor und Wasser:



Man erhält $\frac{1}{4}$ der in der angewendeten Salzsäure enthaltenen Chlor als freies Chlor. Gegen Ende der Reaction nimmt der Chlorgehalt des Gasstroms ab, indem der Chlorwasserstoff unverändert bleibt. Der Rückstand enthält den in der Reaction getretenen Chlorwasserstoffs in Form von wasserfreiem Chlormagnesium und Manganchlorür. Erhitzt man diese Masse auf etwa 525° und leitet gleichzei-

feuchter Luft darüber, so erzeugt man einen Strom von Chlorgas nach der

$\text{SO}_4 + 3\text{MgCl}_2 + 3\text{MnCl}_2 + \text{O}_8 = 3\text{MgSO}_4 + \text{Mg}_3\text{Mn}_3\text{O}_8 + 6\text{Cl}_2$.
 durch wird die Masse wieder erhalten, welche durch Behandlung mit Chlorgas bei 425° einen schwachen, bei darauffolgender Oxydation bei 525° einen Chlorstrom entstehen lässt. — Nach Lunge ist das Verfahren für ununterbrochene Arbeitsweise wenig geeignet (J. 1898).

Deacon'sches Verfahren. Von den Verfahren zur Herstellung von Chlorkupfer ist zur Zeit das von Deacon am wichtigsten, bei dem die Salzsäuredämpfe durch atmosphärischen Sauerstoff oxydirt werden: $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ (vgl. J. 1876, 381; 1878, 396). — Deacon und Deacon fanden, dass die Zersetzung von Salzsäure mit Sauerstoff bei einer weit höheren Temperatur stattfindet, wenn man das Gasgemenge, statt einfach durch Röhren oder über poröse Stoffe, über erhitzte Kupfersalze, Bleisalze (mit Bleisulfat) oder Manganverbindungen leitet. Am wirksamsten erwiesen Kupferverbindungen, so dass, wenn man ein Gemenge von Salzsäure mit einem Strom atmosphärischer Luft über poröse mit Kupfersulfatlösung getränkte, auf 300° erhitzte Körper leitet, alle Salzsäure zu Chlor und Wasser verbrennt. Bei einer Reaction, welche schon mit 260° beginnt, bleibt das Kupfersulfat vollkommen unverändert, sofern die Temperatur nicht zu weit gesteigert wird. Erst bei ungefähr 300° beginnt die Bildung und Verflüchtigung von Chlorkupfer beobachtet. Die Widerstandsfähigkeit sowohl als die Wirksamkeit des Kupfersulfats bei diesem Processe kann gesteigert werden, dass man ihm gewisse, für sich dem Gasgemenge gegenüber unlösliche Salze beigesellt, z. B. Kaliumsulfat oder Natriumsulfat. Versuche führten zu folgenden Bedingungen für die Zersetzung zwischen Luft und Salzsäure bei Gegenwart von Kupfersulfat:

Die Menge der durch 1 Mol. Kupfersulfat versetzten Salzsäure in gleich zusammengesetzten Gasgemischen bei derselben Temperatur hängt davon ab, wie oft die Gas-moleküle durch die Wirksamkeitssphäre des Kupfersulfats gehen.

Für alle Geschwindigkeiten der durchströmenden Gase ist für lange Röhren von gleichem Querschnitt die Gelegenheit für Wirksamkeit in einer und derselben Zeit dieselbe.

In langen Röhren von verschiedenem Querschnitt ist die Gelegenheit für Wirksamkeit die gleiche, wenn die Stromgeschwindigkeiten im umgekehrten Verhältniss zu den Quadraten der Rohrdurchmesser stehen.

In porösen Massen nimmt die Wirksamkeit in geradem Verhältniss mit der Geschwindigkeit zu.

Unter sonst gleichen Bedingungen wechselt die Menge der zersetzten Salzsäure mit der Quadratwurzel der das Verhältniss von Salzsäure und Sauerstoff ausdrückenden Zahl. Bei sehr hohen Temperaturen bildet sich zwar etwas Chlorpulver, dessen Menge steht jedoch in keinem Verhältniss zur Menge des gebildeten Chlors.

Die Wirksamkeit des Kupfersalzes erstreckt sich auch auf Gasmoleküle, welche nicht mit dem Salze in Berührung waren; die Zersetzung der Salzsäure findet also unter Bedingungen statt, unter welchen ein stofflicher Austausch zwischen dem Kupfersalz auf der einen und Salzsäure und Luft auf der anderen Seite nicht stattfinden kann.

Versuchen von Lunge (J. 1897) sinkt mit Zunahme des Gehaltes an HCl der Zersetzungsgrad ziemlich regelmässig; von 79 Proc. des theoretischen Gehaltes an HCl auf 48 Proc. bei 42 Proc. HCl. Ein Versuch mit 51 Proc. HCl, also über der durch den vorhandenen Sauerstoff oxydirbaren Menge, gab auch 48 Proc. Zersetzung. Bei Vergleichung der Ergebnisse mit denjenigen, welche bei Gegenwart von Sauerstoff erhalten wurden, stellt sich die Zersetzung für gleichen Procent-Gehalt an HCl etwas ungünstiger, wenn der Gasrest aus Luft, als wenn er aus Sauerstoff bestand. Versuche über den Einfluss der Temperatur wurden

von 430° an anfangs in Intervallen von 10° , dann in solchen von 20 bis stellt. Das Gasgemisch enthielt etwa 25 Proc. HCl und wurde abwechselnd und bei 35° angefeuchtet angewendet. Beim trockenen Gase steigt die Zersetzung bis 450° , bleibt ziemlich gleich hoch bis 490° und fällt dann langsam bis 530° nur sehr wenig. Beim feuchten Gase steigt die Zersetzung sehr. Uebergänge von 430 auf 440° , noch etwas mehr bei 450° , bleibt dann fast constant verläuft parallel mit der Zersetzung des trockenen Gases, nur um wenig Proc. abweichend; bei höherer Temperatur tritt ebenfalls ein langsamer Abfall. scheint am besten, auf eine Temperatur zwischen 450 und 460° hinzuzielen. dann nicht leicht Gefahr, unter die Grenze von 440° zu sinken, was eine Verschlechterung der Arbeit bedeuten würde. Bis 460° ist die Verflüchtigung des Salzes noch nicht merklich schlimmer als etwa bei 450° . Aber über 460° würde diese Gefahr vergrößern, ohne eine bessere Zersetzung des Chlorwassers zu erzielen. — In Bezug auf die Feuchtigkeit wäre es am besten, mit ganz trockenem zu arbeiten. Dies ist natürlich praktisch unmöglich, und es ist nicht einmal möglich, die, dann jedenfalls nicht leichte und billige, Abkühlung der Gase bis auf gewöhnliche Temperatur zu treiben, weil dabei schon recht viel Salzsäure durch Condensation der Gasen ausgeschieden wird. Praktisch wird die durch Abkühlung auf 35° erreichende Entwässerung ausreichen, wobei der Zersetzungsgrad nicht viel niedriger als bei trockenen Gasen ist — aber nur unter der Voraussetzung, dass man die Substanz nicht unter 440° , besser bei 450 bis 460° hält. Der Einfluss der Feuchtigkeit macht sich schon bei 430° sehr entschieden schädlich bemerkbar.

Bei der Ausführung des Deacon'schen Chlorprocesses wird die zur Verwendung gelangende Salzsäure entweder in einem gewöhnlichen Sulfat-Kochsalz und Schwefelsäure bereitet, oder, was vorzuziehen, aus bereits vorhandener wässriger Salzsäure entwickelt. Die chemische Fabrik Rhenania verwendet eine Reihe Behälter *A* (Fig. 432 bis 434), welche durch Rohre *B* mit einander verbunden sind. Zum Mischen dient Luft, welche aus der Leitung *L* den verschiedenen Gefässen, wie bei *C* angedeutet, zugeführt wird. Das aus Luft und Chlor

Fig. 432.

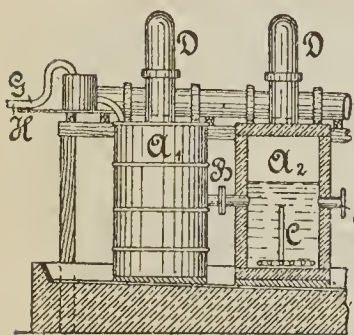


Fig. 433.

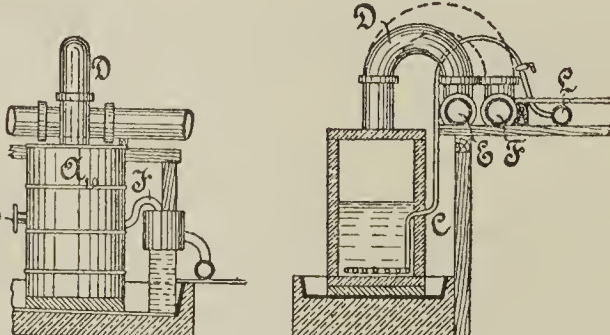
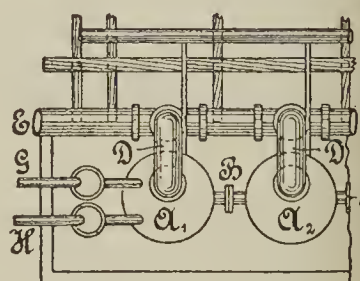


Fig. 434.



bestehende feuchte Gasgemenge wird durch die Verbindungsleitungen *D* entweder nach *E* oder nach *F* abgeführt. Nach *E* gelangen diejenigen Gase, in welchen so viel Wasserstoff vorhanden ist, dass sich das Gemenge zur Chlorbereitung eignet, während die nach *F* geleiteten verdünnteren Gase lediglich zur Wiedergewinnung von Salzsäure Verwendung finden. Die Salzsäure und Schwefelsäure treten bei *J* ungefähr im Verhältniss von 100 k Salzsäure von 20° B. zu 550 k Schwefelsäure von 60° B. ein, während bei *J* eine Schwefelsäure von etwa 55° B. austritt. — A. s. v. d. Sprengenden Verfahren von Lunge (J. 1890), Vorster (J. 1890) und (J. 1891) sei verwiesen. — Pechiney & Cp. (J. 1893) verwenden einen Apparat (Fig. 435 u. 436), welcher durch eine senkrechte Scheidewand in zwei ungleiche

gen getheilt ist, von denen die eine schmalere mehrere kleine Schalen $c c^1 c^2$ die grössere steht ihrerseits durch ein Rohr C mit dem Kopf des Thurmes B in Fig. 435. Letztere ist nach Art des Gloverthurmes mit Kiesel und Backsteinstücken über welchen sich eine

ern versehene, säure-Schale befindet, die Flüssigkeit mög- gleichmässig auf die re Fläche der Füllung Die Säuren gelangen i getrennte Röhren a das Gefäss A und die erste Schale c , die zweite u. s. f. und eht sich auf diese re innige Mischung; gelangen sie in die Abtheilung durch die

Fig. 435.

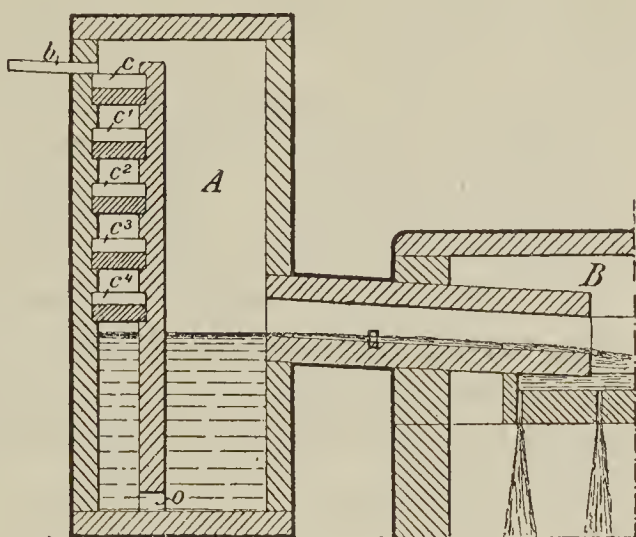
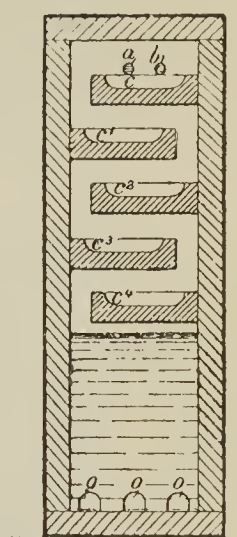


Fig. 436.



n O und fliessen durch das Rohr C in den Gloverthurm B , welchen sie oben nach unten durchfliessen.

der praktischen Ausführung des Verfahrens¹⁾ wird das Gemenge von Chlor- f und Luft durch einen Röhrenvorwärmer geführt, um auf etwa 470° erwärmt n, dann in den Zersetzer. Als solcher dient ein gusseiserner Cylinder von im Durchmesser und Höhe, umgeben mit einem Mauermantel; zwischen beiden rzüge ausgespart. Im Cylinder befindet sich ein doppeltes Zwölfeck, gebildet ieartig gestellten Eisenplatten, welche einen etwa 0,9 m weiten inneren, ring- Raum zur Aufnahme der Contactsubstanz lassen. Der Raum ist oben mit ungen, unten mit 6 Entleerungsöffnungen versehen. Das Gasgemenge tritt e seitliche Oeffnung in den Zersetzer ein, durchzieht die ringförmige Schicht ctssubstanz und entweicht durch ein Mittelrohr, nachdem der grösste Theil des erstoffs nach



t. Als Contactsubstanz benutzen die englischen Fabriken und Kuhnheim nonbrocken, die Rhenania Thonkugeln, welche mit etwa 2 Proc. Kupfer- etränkt sind. Das entweichende Gasgemenge wird gekühlt, gewaschen, um ersetzten Chlorwasserstoff zu entfernen, dann für die Herstellung von Chlorkalk (nia) oder Chlorat (Kuhnheim) verwendet. Das Verfahren ist gut.

encke (J. 1896) will hierfür die Luft mit Sauerstoff mischen, ob mit Erfolg ist

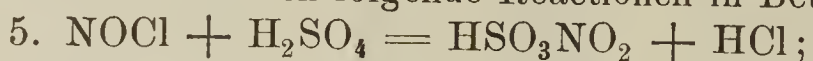
erstellung von Chlor aus Salzsäure und Salpetersäure mit oder wirkung von Schwefelsäure ist wiederholt versucht. Von den zahlreichen gen²⁾ möge hier nur das Verfahren des Vereins chemischer Fabriken und 1896) angeführt werden. Dasselbe erfordert Salzsäure und Salpetersäure hilfenahme von Schwefelsäure, entsprechend den Gleichungen:

1. $2\text{HNO}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{NOCl} + 4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$;
2. $2\text{HNO}_3 + 4\text{HCl} = \text{N}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{HNO}_3 + \text{HCl} = \text{NO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$;
4. $\text{NOCl} + \text{HNO}_3 = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$.

gl. Lunge: Sodaindustrie Bd. 3, S. 340.

. 1893, 415; 1895, 437 u. 445; 1896, 400; 1897, 456.

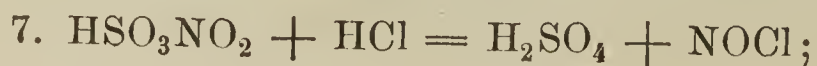
Welche von diesen Reactionen eintritt, ist abhängig von der Concentration der angewendeten Salpetersäure bez. des Säuregemisches und von dem Flüssigkeitsdruck bei der Einwirkung von dem Salzsäuregas überwunden werden muss. Ist der Druck gleich Null, so tritt quantitative Einwirkung ein nach Gleichung 1. Ist der Druck zu überwinden, so kommen je nach der Concentration der Salpetersäure, des Säuregemisches und je nach der Grösse des Druckes sämmtliche vier Reactionen wechselndem Verhältniss zu Stande. — Für die Absorption der Salpetrigsäure in concentrirte Schwefelsäure kommen folgende Reactionen in Betracht:



Kam die Umsetzung zwischen Salpetersäure und Salzsäure nach Gleichung 1 zu Stande, so bildet sich die Nitrose nach Gleichung 5. Kam die Umsetzung nach Gleichung 2 zu Stande, so tritt Nitrosebildung ein nach Gleichung 6. N_2O_4 geht unabsorbirt bez. unzerlegt durch concentrirte Schwefelsäure, zum Theil in Wasser durch. Tritt also Umsetzung nach Gleichung 3 und 4 ein, so bedingt dies Verluste an Salpetersäure und eine Verunreinigung des erhaltenen Chlors durch Stickstoffverbindungen. Leitet man die Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure nach Gleichung 1 und 5, so kann in einem Paar von Umsatzgefässen eine Umsetzung in Chlor von 66,6 Proc. der in Reaction getretenen Salzsäure erreicht werden. Will man eine Umsetzung von 98 Proc. erreichen, so sind hierfür vier von Reactionsgefässen erforderlich, in denen sich die Umsetzung der Salzsäure theilen muss:

I.	II.	III.	IV.
66 Proc.	22 Proc.	8 Proc.	2 Proc.

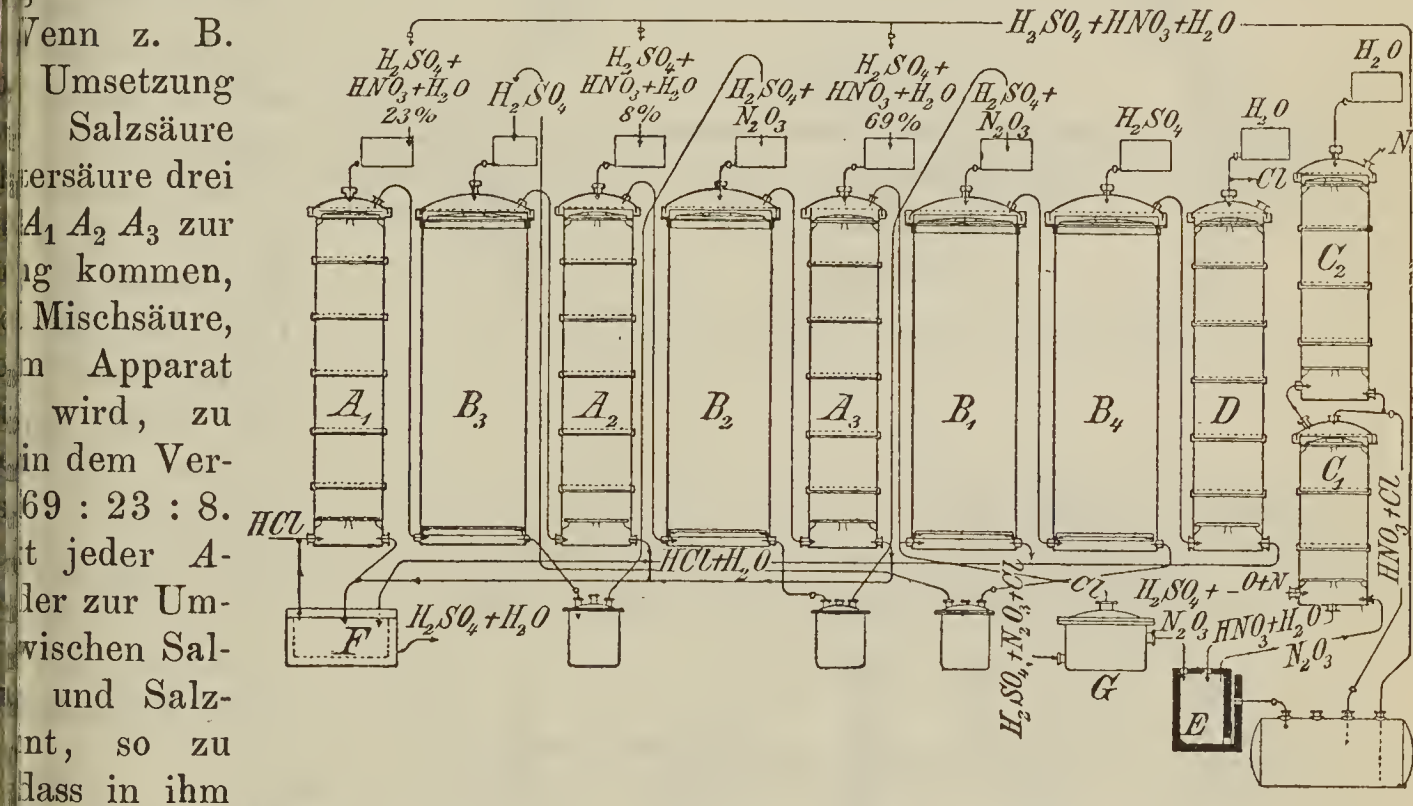
Wird dagegen die Umsetzung in Apparaten ausgeführt, in denen das Salzsäuregas einen Druck zu überwinden hat, so tritt eine reine Reaction nach einer der Gleichungen 1 bis 4 nicht mehr ein, sondern es kommen alle vier Reactionen je nach den Umständen in wechselndem Verhältniss zu Stande. — Je mehr Salzsäure sich in einem Apparat nach Gleichung 2 umsetzt, desto mehr kommt eine Umsetzung nach Gleichung 1 zu Stande. Soll also die Bildung von NO_2Cl und N_2O_4 vermieden werden, so ist es nöthig, bestimmte Bedingungen bei der Construction der Apparate und bestimmte Concentrationsverhältnisse einzuhalten. Führt man in einem Apparat, in dem die Umsetzung nach Gleichung 2 abläuft, Salzsäure und Salpetersäure in entsprechendem Verhältniss zu, so müsste die ablaufende Säure frei von Stickstoffverbindungen ablaufen. Dies ist nicht der Fall, die ablaufende Säure hält erhebliche Mengen Stickstoffverbindungen in der Oxydation der salpetrigen Säure in Lösung. — Bei der bei dem Verfahren sich ergebenden Zusammensetzung des Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure ist die ablaufende Säure im Stande, bei weiterer Einwirkung von Salzsäuregas auf sich bis zu 5 Proc. ihres Gewichtes an Salzsäuregas aufzunehmen. Erwärmt man ein solches Säuregemisch, so entweicht stürmisch Salzsäuregas und ist ersteres nach kurzer Zeit frei von Stickstoffverbindungen; es bleibt beim Erwärmen auf der Oberfläche nur eine geringe Menge Salzsäure in derselben gelöst. Um deshalb in Umsetzungsapparaten, in denen das Salzsäuregas einen Druck nicht zu überwinden hat, die ablaufende Säure frei von Stickstoffverbindungen zu erhalten, ist es nöthig, die ablaufende Säure mit Salzsäuregas zu sättigen und dieselbe dann zu erhitzen. In concentrirte Schwefelsäure eine bestimmte Menge NOCl zerlegt, d. h. enthält eine bestimmte Menge HSO_3NO_2 , so wirkt Salzsäuregas auf derartige Säure nach Gleichung:



also Umkehr der Reaction nach Gleichung 5 statt. Diese Einwirkung ist umso stärker, je unverdünnter das Salzsäuregas ist. Soll also eine möglichst vollständige Zerlegung des gebildeten NOCl neben möglichst hoher Concentration an Chlor in den Schwefelsäure-Reactionsgefäßen erreicht werden, so ist es nöthig, die Salzsäure-Reactionsgefäße mit den Schwefelsäure-Reactionsgefäßen so zu schalten, dass das salzsäure-reichste Reactionsgas mit der an HSO_3NO_2 ärmsten Schwefelsäure in directem Contact tritt und umgekehrt.

Die Umsetzung zwischen Salzsäure und Salpetersäure wird in Apparaten ausgeführt, bei denen ein Flüssigkeitsdruck nicht zu überwinden ist, weil nur in dieser Form eine Reaction, und zwar nach Gleichung 1, ohne schädliche Bildung von NO_2Cl und N_2O_4 stattfinden wird, wie oben beschrieben. Die Salpetersäure kommt in Form eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure zur Anwendung, dessen Zusammensetzung bedingt wird durch die Zusammensetzung der Nitrose, aus der die salpetrige Salpetersäure regeneriert wurde. Sind die Theile des Apparates nebeneinander angeordnet, so muss jedem Apparate *A* (Fig. 437) so viel Mischsäure zugetheilt werden, dass er sich mit dem salzsäurehaltigen Gas umsetzen kann.

Fig. 437.



Die Salpetersäure, die in jedem der Apparate zur Umsetzung gelangen kann, wird nicht mit dem salzsäurehaltigen Gas umgesetzt, sondern dass auch die ausgenutzte Mischsäure in ihm mit dem salzsäurehaltigen Gas sättigen kann. Die aus den Apparaten A_1 A_2 A_3 abfließende Flüssigkeit geht durch eine gemeinsame Rohrleitung in das geschlossene Gefäß *F*, in dem sie auf etwa 130° erwärmt und hierdurch von der gelösten Salzsäure und den in ihr enthaltenen Stickstoffverbindungen befreit wird. Das Verfahren dürfte bei der heutigen Entwicklung der Elektrolyse wenig Verbreitung finden.

Herstellung von Chlor aus Chlorcalcium und Chlormagnesium. Nach den Angaben von Pechiney und Weldon war in Salindres und bei Albright in Oldbury im Betriebe (J. 1888). Die Chlormagnesiumlösung wird abgedampft, bis sie der Formel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht, dann mit 1,3 Aeq. MgO versetzt, um ein Oxychlorid zu erhalten. Zur Mischung dient eine, auf Rollen *a* drehbare runde

Eisenpfanne *A* (Fig. 438 u. 439); der Antrieb erfolgt durch Zahnrad *c* von der Scheibe *B* aus, welche auch die Rührer *C, D, E* in Bewegung versetzt (vgl. S. 4). Magnesia wird durch ein Becherwerk in die Pfanne, welche das concentrirte Magnesiumchlorid enthält, unter Umrühren eingetragen. Unter Wärmeentwicklung bildet sich das Oxychlorid und erstarrt zu einer, von den Rührern in Stücke vertheilten Masse. Das Oxychlorid hat z. B. folgende Zusammensetzung:

MgCl ₂	35,00	Cl = 26,16 Proc.
MgO	19,84	
H ₂ O	41,16	
Unreinigkeiten	4,00	

Fig. 438.

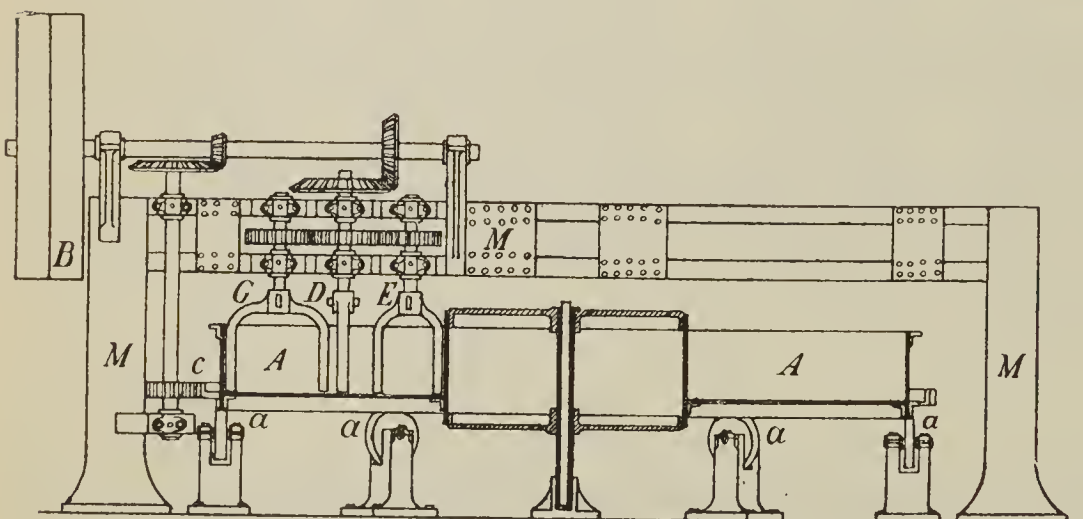
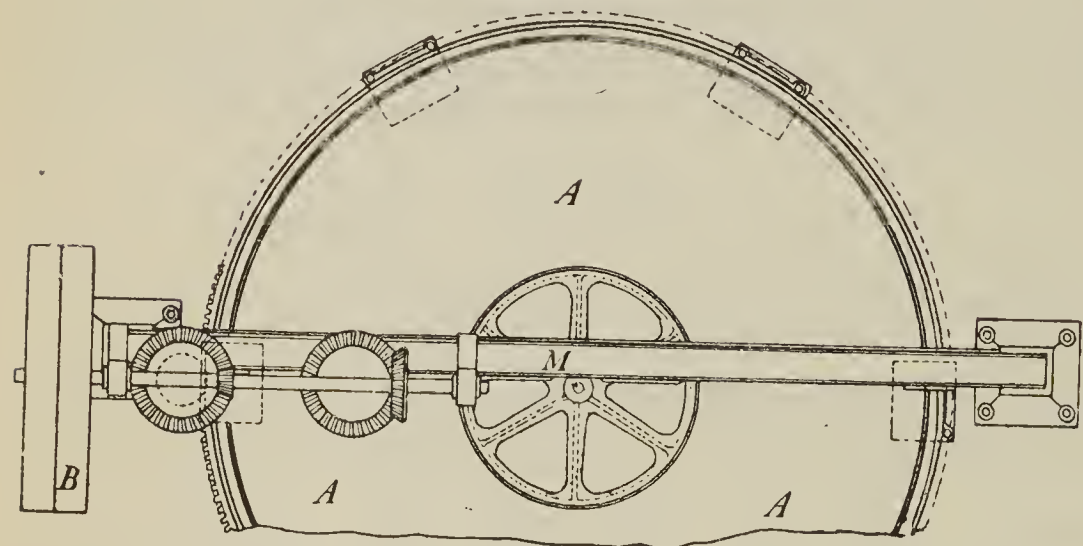


Fig. 439.

Dasselbe
kleinert und
Was durch ein
Maschensieb fällt
dem Chlormagnesium
der Oxychlorid
wieder zugesetzt
körnige Oxychlorid
darauf getrocknet
bei soll die Temperatur
300° nicht überschreiten
Das Oxychlorid besteht
bis 65 Proc. des Gewichtes
und dabei auch noch
8 Proc. des Chlors
Salzsäure. 100 Th.
chlorid obiger Zusammensetzung
lieferten einen Rückstand mit
7 Proc. freies Chlor
proc. Zusammensetzung

MgCl ₂	44,45
MgO	28,36
H ₂ O	21,62
Unreinigkeiten	5,47

Das Zersetzen des Oxychlorides geht in Kammern vor sich, welche durch Regeneratorgasfeuerungen geheizt werden. Die gewählte Art der Heizung ist glücklich. Von 100 Th. Chlor einer Beschickung bleiben 15 Th. im Rückstand. 45,23 Th. werden als freies Chlor entwickelt und 39,77 Th. bilden Salzsäure. 7 Proc. beim Trocknen verloren gehen, so vertheilen sich 100 ursprüngl. Chlor in folgender Weise:

Verlust beim Trocknen	6,60 Proc.
Im Rückstand bleiben	14,00 „
Freies Chlor	42,25 „
Chlor als Salzsäure	37,15 „

Da ausserdem noch 5 Proc. Verlust angenommen werden, so findet mit dem das Verfahren eingeführte Chlor folgendes statt:

Cl Verlust	{ beim Trocknen	6,27	{ 11,27 Proc.
	{ Allgemeiner Verlust	5,00	
Cl welches wieder in das	{ Im Rückstand bleibt	13,30	{ 48,59 "
Verfahren eintritt	{ als HCl	35,29	
Chlor, freies		40,14	"

Z Gewinnung von 40,14 Th. Chlor im freien Zustande müssen 100 — 48,59 =
h. Chlor erzeugt werden. Der Rückstand wird nach Beendigung der Zer-
aus den Oefen in durch Wasser gekühlte Gefässe gebracht, welche mit Rühr-
ersehen sind. Die Abkühlung erfolgt rasch. Die Masse wird darauf abgesiebt;
ere Theil ($\frac{6}{7}$) geht durch das Sieb, ist fast vollständig zersetzt und enthält
Proc. Chlor, dem Gewicht nach. Der auf dem Sieb verbleibende Theil, etwa
anzen Masse, ist noch fest und wenig zersetztes Oxychlorid. Der Chlorgehalt
10 Proc., da es wasserfrei ist. Dieser Theil des Rückstandes wird direct in
zurückgebracht, während die Magnesia (in Salindres) in Salzsäure gelöst wird
Verfahren wieder durchmacht.

Salindres waren December 1887 2 Feuerungen mit je 8 Kammern im Betriebe.
elt 720 bis 760 k Chlor, welche nach P e c h i n e y 's Angaben folgende Kosten
aten :

4300 k Kohlen	41,18 Mk.
Arbeit	59,20 "
Ausbesserung	16,00 "
Magnesiaverlust u. dgl.	4,00 "
	<hr/> 120,38 Mk.
1000 k Chlor würden kosten :	167,36 Mk.

E voller Ausnutzung der Oefen, Erhöhung der Zersetzungstemperatur und be-
unter Berücksichtigung der englischen Kohlenpreise sollten die Kosten für
Chlor auf 75 Mark heruntergehen.

der Ammoniaksodafabrik Szczakowa wurde aus den Endlaugen der
on durch Abdampfen das Chlornatrium ausgeschieden, aus dem Chlorcalcium
ohlensäure und Magnesia Chlormagnesium hergestellt und dieses nach W e l d o n -
e y auf Chlor verarbeitet (J. 1893, 341). Das Verfahren ist überall wieder
en. —

L Neustassfurt (J. 1889, 1890 u. 1891) wird das Chlormagnesium bez. Magne-
chlorid in Muffelöfen zersetzt; das abziehende Gasgemisch von Chlorwasserstoff
m Chlor wird durch geeignete Thürme geleitet, in denen erstere als concentrirte
e Salzsäure gewonnen wird, während das hindurchgehende Chlor zur Dar-
von Kaliumchlorat Verwendung findet. Das Verfahren ist um so bedeutungs-
als die erhaltene Salzsäure nur Spuren von Schwefelsäure und völlig arsenfrei
e zurückbleibende Magnesia wird als solche verwerthet (Potasche S. 455,
brikation u. dgl.).

h Th. Schlösing (J. 1892) erhält man in folgender Weise ein 20 bis
Chlor enthaltendes Gasgemisch. Eine aus Scharmotte gebildete Retorte *M*
(u. 441 S. 514) erhält einen etwas abgeschrägten Boden *M*¹ und wird von aussen
ne geeignete Heizanlage auf Rothglut gebracht. Ueber diesem Boden *M*¹ wird
einem oder mehreren Stücken bestehende Scharmotteeinlage *G* angeordnet,
ur Bildung eines Rostes mit rechteckigen, schmalen und in der Höhe der Ein-
n verengenden Spalten ausgerüstet ist. Diese Einlage erstreckt sich über die
e Bodenfläche, lässt zwischen sich und dem Boden einen Hohlraum *V* und
n dem der Beschickungsöffnung der Retorte zunächst liegenden Theile *F* eine
brochene Fläche. Auf den so gebildeten Rost breitet man eine etwa 20 cm hohe
wasserfreien Chlormagnesiums aus, welche vorn gegen einen wegnehmbaren

Quersteg T anliegt. Ueber der Schicht verbleibt ein freier Raum S , der mit dem Rohr A mit einer Zuführung für reine Luft in Verbindung steht; der untere Raum steht seinerseits durch ein Rohr B mit einem Kanal in Verbindung, um das chlorhaltige Gasgemisch aufzusammeln.

Fig. 440.

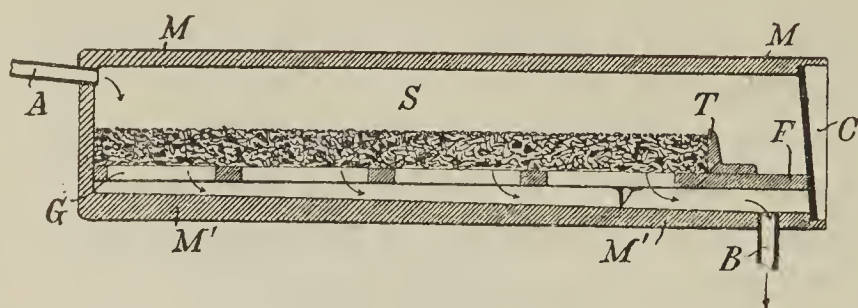
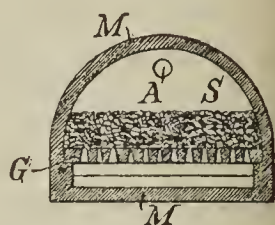


Fig. 441.



Gasgemisch aufzusammeln. Dann schliesst man die Retorte durch einen gut verriegelten Deckel C ab. Nachdem das Ganze auf Rothglut gebracht ist, wirkt die in den Zwischenräumen der Chlorverbindung aufgespeicherte Luft auf letztere ein und sättigt sie mit Chlor; in Folge dessen wird diese mit Chlor gesättigte Luft schwerer als die frische Luft und sucht nach dem freien Raume V zu gelangen. Wenn also dem Raume S frische Luft durch die Oeffnung A zugeführt wird und die nach dem Raume V weichenden Gase fortwährend bei B austreten können, so wird die Bewegung des Gasgemisches durch die Chlorverbindung hindurch von oben nach unten ebenfalls leicht aufrecht erhalten werden, und es entwickelt sich das Chlor bis zur vollständigen Zersetzung des Chlormagnesiums in Magnesiumoxyd.

Mond will dampfförmigen Salmiak über Magnesia leiten, das gebildete Chlormagnesium und Oxychlorid durch Sauerstoff zersetzen (J. 1898, 355).

Die Herstellung von Chlor durch Elektrolyse gewinnt immer mehr an Bedeutung (S. 528).

Durch Druck und Abkühlung verflüssigtes Chlor¹⁾ wird von Rheinau in Deutschland hergestellt. Beachtenswerth ist hierfür folgendes Verhalten desselben:

Temperatur °	Druck des flüssigen Chlores	Spec. Gew.
—30	1,2 Atm.	1,5230
—20	1,84 „	1,4965
—10	2,63 „	1,4690
0	3,66 „	1,4405
10	4,95 „	1,4118
20	6,62 „	1,3815
30	8,75 „	1,3510
40	11,50 „	1,2830

Verwendung des Chlores. Die bleichende Eigenschaft des Chlores beruht auf seiner grossen Verwandtschaft zum Wasserstoff, nach welcher es organischen Stoffen Wasserstoff entzieht und dieselben auf diese Weise zerlegt oder eine Wasserzersetzung bewirkt, in Folge der die färbenden Stoffe durch den ausgeschiedenen Sauerstoff des Wassers oxydirt werden. Durch Chlor können nur stickstofffreie organische Stoffe gebleicht werden, stickstoffhaltige nehmen eine gelbe Farbe an. Ausserdem findet das Chlor noch als Oxydationsmittel Verwendung als Lösungsmittel, so z. B. bei der Lösung von Gold aus kiesigen Erzen u. dgl., bei der Separation des Goldes vom Silber, bei der fabrikmässigen Darstellung verschiedener Präparate wie Kaliumpermanganats, des Ferricyankaliums, des Chloralhydrates, des Chloroforms u. dgl. —

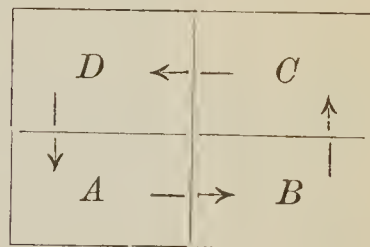
1) Vgl. J. 1890, 507; 1891, 381.

chlorkalk¹⁾. Zur Herstellung von Chlorkalk wird Chlor in eine vierseitige Kammer aus Platten von Sandstein oder Steinzeug oder aus Backsteinen gemauert, mit Asphaltkitt zusammengefügt und mit Theer oder Asphaltfirniss überzogen, welche eine Schicht gelöschten Kalk enthalten. Das Chlor wird schnell von der Wärmeentwicklung aufgenommen. Die Temperatur soll nicht höher als 50° sein, weil sich sonst chlorsaurer Kalk bildet. Sobald kein Chlor mehr aufgenommen wird, entfernt man den fertigen Chlorkalk aus den Kammern und beschickt diese von

neuer Chlorkalkerzeugung in einem Mehrkammersystem nach Angaben von Delplace an der Lari'schen Sodafabrik in Petrowitz im Betriebe. Nach L. Jahne besteht das System aus einer 2 m hohen Bleikammer, welche durch sich kreuzende Wände in vierzig gesonderte Abtheilungen getrennt ist. Die Gaszuleitung erfolgt aus drei in großer Entfernung aufgestellten Sandsteinentwicklern, welche eine gemeinsame Zuleitung besitzen, und deren Füllen und Entleeren in gleichen Zeitabschnitten vorgeordnet wird, so dass stets ein gleichförmiger Strom von Chlorgas zur Kammer kommt.

Die Kammer besitzt an jeder Ecke (Fig. 442) ein Gaszuleitungsrohr, welche der Mitte des Systems zu liegt, ein Gasabfuhrrohr und an der diagonal entgegengesetzten Ecke ein Gasabfuhrrohr. Ferner befindet sich an jeder Kammer eine Arbeitstür und der Oeffnung im Boden zum Ablassen des fertigen Chlorkalkes, eine Glocke zur Beobachtung des Gasstromes, ein Thermometer und eine Oeffnung zum Probieren.

Fig. 442.



Die Enden dieser 8 Zuleitungs- und Ableitungsrohre sind in eine Umschaltvorrichtung, ebenso das Hauptgaszuleitungsrohr und, entsprechend angeordnet, 3 Absaugrohre (Hauptabsaugrohre), welche letztere durch eine gemeinsame Leitung in einen Abzugskamin münden. Die Verbindung der einzelnen Rohre erfolgt durch Aufsetzen von Bleiglocken über je 2 Oeffnungen so, dass das in der Mitte befindliche Hauptgasrohr mit dem Einströmungsrohr von A, das Abfuhrrohr von A mit dem Einströmungsrohr B, die Abfuhrung B mit der Einströmung C, die Abfuhrung C mit der Einströmung D und endlich die Abfuhrung D mit dem Einströmungsrohr verbunden ist (J. 1887, 546).

Man lässt zunächst das Gas auf den Inhalt von A einwirken, bis die gewünschte Stärke des Gasstromes erreicht ist, und verbindet dann das Hauptgasrohr mit der Einströmung von B. Bei fortgesetzter Arbeit erfolgt das Umlegen des Gasstromes auf die nächste Kammer in bestimmten Zeitabschnitten. Die gesättigte oder „fertige“ Kammer wird zunächst einige Zeit sich selbst überlassen, wobei sie noch Gas absorbiert, wie aus dem Bläsenwerden der Beobachtungsglocken deutlich zu ersehen ist. Dann aber verbindet man das Ausströmungsrohr mit dem Einströmungsrohre der zuletzt mit frischem Kalk beschickten Kammer und verbindet das Ausströmungsrohr mit einem der 3 Hauptabsaugrohre, während welcher Zeit (es genügen

1) Chlorkalk wurde im J. 1799 von Ch. Tennant in Glasgow zum ersten Male fabrikmäßig hergestellt.

1 Tonne Chlorkalk (Bleichpulver) kostete in England:

Jahr	Lstr.	s.	d.	Author.
1799	168	0	0	J. Tennant and R. C. Clapham.
1805	120	0	0	"
1815	80	0	0	"
1830	23	0	0	"
1840	21	0	0	"
1850	13	15	0	"
1860	11	0	0	"
1868	10	12	0	"
1878	5	0	0	E. K. Muspratt.
1886	5	17	6	"

2 bis 3 Stunden) das Gas nur durch zwei Kammern streicht. Ist z. B. *A* fertig, so wird absorbiertes Gas über die letzte beschickte Kammer *D* abgesaugt; ist *B* fertig, so leitet Gas über *A*, von *C* über *B* und von *D* über *A*. Ist diese Absorption vor sich gegangen, die letzte beschickte Kammer wieder als die letzte eingeschaltet. — Die Gasrohre sind weit. Um daher aus der jedesmal fertigen Kammer das überschüssige Chlor abzusaugen, für jede Kammer noch besondere, 12 cm weite Bleirohre vorhanden, welche durch Kammern verbunden werden können. Ist also der Inhalt von *A* fertig, so verbindet man das weite Rohr mit dem entsprechenden der frischgefüllten Kammer *D* und öffnet die Klappe des Einströmungsrohres von *A*, um den Zutritt von Luft zu ermöglichen. Alle übrigen Kammern der weiten Rohre bleiben verschlossen. Jede der 4 Kammern besitzt ferner an einer geeigneten Stelle der Wand einen kleinen Kasten aus Bleiblech, der oben eine verschliessbare Oeffnung besitzt, welche ebenfalls durch ein Kniestück mit der Muffe einer in den Kamin mündenden Leitung aus Thonrohren zu verbinden ist. Es geht also das verbleibende Gas aus *A* nach *D*, hier seines Chlorgehaltes beraubt und streicht dann durch die Kastenöffnung aus *D* in den Kaminzugskamin. — Nach mehrmonatlichem ununterbrochenem Betriebe und 24stündigem Zulauf an vier auf einander folgenden Tagen jedesmal um 8 Uhr Morgens eine Probe aus sämtlichen Kammern genommen:

Montag. Gasweg: *C-D-A*; *B* fertig.

<i>C</i> Probe von der Etage	97° (chlorimetrisch)
<i>D</i> „ vom Boden	16°
<i>A</i> „ von der Etage	38°
<i>B</i> Durchschnitt nach dem Oeffnen	117°

Dabei wurde der unmittelbare Gasstrom um 12 Uhr Nachts von *B* auf *C* überlegt, welche die Probenahme also bereits 8 Stunden als erste im Systeme war. Bis 4 Uhr Morgens blieb *B* sich selbst überlassen zur vollständigeren Absorption; darauf saugte man das übrig gebliebene Gas bis 7 Uhr Morgens nach *A* über, welche Kammer sich also in 3 Stunden bis auf 38° anreicherte. Durch *B* wurde noch bis 10 Uhr Vormittags unmittelbar Luft gesaugt und endlich diese Kammer geöffnet und gezogen.

Dienstag. Gasweg *D-A-B*; *C* fertig.

<i>D</i> Probe vom Boden	70°
<i>A</i> „ von der Etage	47°
<i>B</i> „ „ „ „	15°
<i>C</i> Durchschnitt	121°

Dabei erhielt *D* seit 8 Stunden unmittelbar Gas, und über *B* wurde durch 8 Stunden absorbiertes Gas von *C* abgesaugt.

Mittwoch. Gasweg *A-B-C*; *D* fertig.

<i>A</i> Probe von der Etage	108°
<i>B</i> „ „ „ „	20°
<i>C</i> „ „ „ „	33°
<i>D</i> Durchschnitt	124°

Hier erhielt *A* seit 8 Stunden unmittelbar Gas, und über *C* wurde durch 3 Stunden nachgenommene Gas aus *D* gesaugt.

Donnerstag. Gasweg *B-C-D*; *A* fertig.

<i>B</i> Probe von der Etage	102°
<i>C</i> „ „ „ „	53°
<i>D</i> „ „ „ „	12°
<i>A</i> Durchschnitt	116°

B seit 8 Stunden im directen Gas, über *D* durch 3 Stunden aus *A* nicht absorbiertes Gas abgesaugt.

<i>A</i> zeigt also in 4 Tagen:	38°	47°	108°	116°
<i>B</i> „ „ „ „	15°	20°	102°	(119°)
<i>C</i> „ „ „ „	33°	53°	—	(120°)

Der Apparat von Hasenclever in der chemischen Fabrik Rhenania aus übereinander liegenden Röhren (in Fig. 443 und 444 (1:45) sind deren 4 geordnet *A, B, C, D*), wovon, je nachdem die Menge des zu absorbirenden Chlors gross oder klein ist, eine grössere oder kleinere Anzahl zu einem System verbunden werden. Jedes Rohr ist mit einem Rührwerk versehen, welches durch ein an

der Achse angebrachtes Stirnrad bewegt wird und gleichzeitig als Transport-
 e wirkt. Die Achse des unteren Rührwerks wird mittels Schnecke und
 tenrad bewegt und überträgt die Bewegung durch ein Stirnrad auf die darüber
 en Rührer. Das Schneckenrad *S* sitzt lose auf der Achse des unteren Rühr-

Fig. 443.

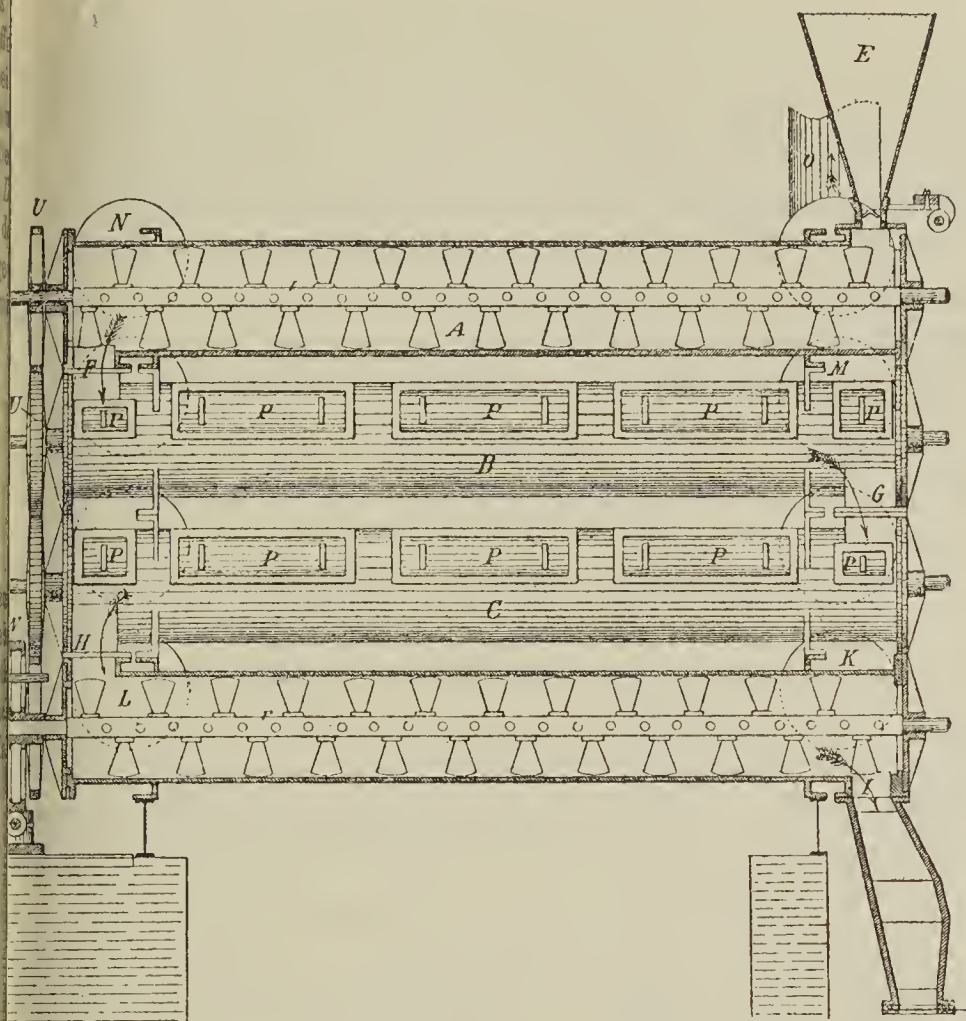
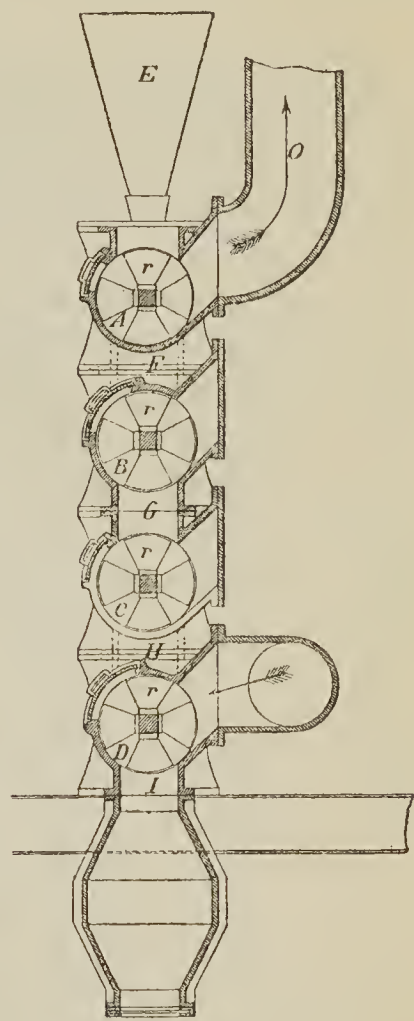


Fig. 444.



und wird durch einen Stift *T* mit dem Stirnrad verbunden, wenn das Rührwerk
 in soll. Wird der Stift *T* entfernt, so bleiben sämtliche Rührwerke des Appa-
 raten. Der Kalk, im Trichter *E* aufgegeben, wird vom oberen Rührer vor-
 wärts nach dem anderen Ende des Rohres *A* hingeschafft und fällt durch die
 Stützen *F* in das Rohr *B*. In diesem wird der Kalk
 durch das Rührwerk rückwärts nach dem Stützen *G* geschoben und fällt in das
 Rohr *C*. In gleicher Weise in *C* vorwärts und in *D* rückwärts bewegt, gelangt der
 fertige Chlorkalk in den Sammelkasten *I* und wird von dort durch Oeffnen
 des Schiebers in die zur Versendung bestimmten Fässer gefüllt. — Das Chlor tritt auf
 bei *K* in das Rohr *D* ein, geht durch das am Ende befindliche Verbindungs-
 stück nach Rohr *C* und von dort durch die Stützen *G* und *F* von einem Rohr zum
 anderen. Der Trichter *E* hat an seinem untern Theile eine Art Drosselklappe, welche
 durch einen auf einer Achse befestigten Daumen geöffnet und geschlossen wird, um die
 Abgabe möglichst gleichförmig und regelmässig machen zu können. Zur be-
 quemen Controle der Rühr- und Transportschnecken haben die Rohre *A, B, C, D* Oeff-
 nungen, welche mit Deckel *P* dicht zu verschliessen sind. — Um diese vier Rührwerke
 zu betreiben, ist etwa 1 Pf. erforderlich. Der Arbeitslohn stellt sich auf etwa 0,6 Mark
 für fertigen Chlorkalk, einschliesslich Löschen und Sieben des Kalkes, Bedienung
 des Apparates und Verpacken der fertigen Waare. Der Vortheil des mechanischen
 Apparates besteht weniger in einer Verminderung der Fabrikationskosten, als haupt-
 sächlich in der verbesserten Art und Weise der Arbeit für die in der Chlorkalkfabrikation

beschäftigten Leute. Ein Einathmen von staubigem Chlorkalk und von seinen Gasen wird wesentlich vermindert im Vergleich zu allen sonstigen Einrichtungen. Cylinder mit Rührwerk liefern täglich etwa 1 t Chlorkalk. — Beim Arbeiten mit concentrirtem Gas darf der Apparat nur dann und wann in Bewegung gesetzt werden, so dass sich der Kalk nicht zu hoch erhitzt (J. 1891, 386). — Der Apparat arbeitet sehr zügelich.

Ueber die Bildung des Chlorkalkes¹⁾ liegen zahlreiche Arbeiten vor. Bei der Chlorirung des Kalkes ist der Wassergehalt des letzteren von wesentlicher Bedeutung; es existiren aber darüber die verschiedensten Ansichten. So behaupten Göttinger und später Frike und Reimer (J. 1869, 208), ein wasserfreies Kalkhydrat sei chlorirungsfähig. Göpner (J. 1873, 275; 1874, 325) findet einen Ueberschuss von 8 Proc. am günstigsten, aber keineswegs genügend. Richters und Junker (J. 1873, 325) empfehlen einen Wasserüberschuss von 1 bis 2 Proc., Davis (J. 1873, 325) empfiehlt 3 bis 4 Proc. Kopfer (J. 1875, 442) erhält schon Chlorkalk beim Chloriren von unvollständig gelöschtem Kalk. Lunge (J. 1880, 309) und Schächli (J. 1881, 281) zeigen, dass sich auch unvollständig gelöschter Kalk chloriren lässt und dass Chlorkalk bloss $\frac{1}{2}$ Mol. Hydratwasser zugetheilt werden darf, womit sich die grosse Chloraufnahme leicht erklärt: $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = 2\text{CaOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ und $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$. Es ist nicht gelungen, einen völlig wasserfreien Kalk zu chloriren, was für Göpner's Formel grossen Werth gehabt hätte, so dass sie gegen dieselbe sprechen kann. Ohne Schwierigkeit lässt sich ein Chlorkalk von 43 Proc. bleich. Chlor erhalten, wodurch jede Formel, die diesen Gehalt als aus dem trockenen Kalkhydrat bereiten will, unhaltbar wird. Der stärkste Chlorkalk lässt sich bei trocknem Chlor mit einem Kalkhydrat bereiten, welches 2 bis 4 Proc. Wasserüberschuss hat. Bei feuchtem unvollkommen getrocknetem Chlor ist ein geringer Ueberschuss von 2 Proc. am günstigsten. Die Bildung von Chlorcalcium ist sehr unbedeutend. Scheurer-Kestner (J. 1868, 216) findet als höchste Temperatur bei einem trocknen Process 55°, Hurter 40°, Gmelin 18° und Bobierre (J. 1868, 216) 10°. Schächli erhielt bei Verwendung von feuchtem Chlor:

Temperatur	bleich. Chlor
— 17°	2,3
0°	19,88
7°	33,24
21°	35,50
21°	39,50
30°	40,10
40°	41,18
45°	40,50
50°	41,52
60°	39,40
90°	4,26

Es ist somit unrichtig, dass bei 0° Kalkhydrat kein Chlor aufnehmen kann. Nach zweistündigem Einleiten von Chlor schon ein 20proc. Chlorkalk entstanden. Selbst unter 0° noch ein solcher, allerdings noch sehr schwacher entsteht. Mit trockenem Chlor ist für die Absorption die Temperatur 10 bis 16°, mit feuchtem 20 bis 40° am günstigsten; am bestem scheint in jedem Fall 40 bis 45° zu sein. Der beim Lösen von Chlorkalk im Wasser bleibende Rückstand besteht wesentlich aus Calciumhydrat, was auch aus nachfolgender Analyse eines guten Chlorkalkes hervorgeht:

1) J. 1881, 281 mit vollständiger älterer Literatur; 1882, 378; 1883, 351; 1886, 1887, 549.

CaO	39,89	entspr. 2 CaOCl ₂ + H ₂ O .	82,65
bleich. Chlor	43,13	CaCO ₃	0,95
Cl als CaCl ₂	0,29	CaCl ₂	0,44
H ₂ O (direct)	17,—	Ca(OH) ₂	6,80
CO ₂ (direct)	0,42	H ₂ O (frei)	9,82
			100,66

nach die neuesten Versuche von Lunge bestätigen die Formel CaOCl₂ für Chlor-
1887). Myers (J. 1893) will OCaCl₂ haben.

an Werthverlust des Chlorkalkes beim Aufbewahren in Fässern bei 5 bis
e J. Pattinson. Drei Sorten Chlorkalk hatten am 29. Januar 1885 (I), sowie nach
der Aufbewahrung in Fässern am 5. Januar 1886 (II) folgende Zusammensetzung:

	A		B		C	
	I	II	I	II	I	II
es Chlor	37,00	33,80	38,30	35,10	36,00	32,90
Chlorid	0,35	2,41	0,59	2,42	0,32	1,97
Chlorat	0,25	0	0,08	0	0,26	0
.	44,49	43,57	43,34	42,64	44,66	43,65
a	0,40	0,34	0,31	0,36	0,43	0,38
yd	0,05	0,05	0,04	0,04	0,02	0,02
e	0,43	0,35	0,41	0,36	0,33	0,35
xyd	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
ture	0,13	0,80	0,30	1,48	0,48	1,34
.	0,40	0,50	0,30	0,04	0,50	0,50
.	16,45	18,15	16,33	17,20	17,00	18,89
Gesammt-Chlor	37,60	36,24	38,97	37,52	36,58	34,87

ecifisches Gewicht von Chlorkalklösungen nach Versuchen von Lunge

e. Gewicht bei 15°	Bleich. Chlor, g im Liter	Spec. Gewicht bei 15°	Bleich. Chlor, g im Liter
1,115	71,50	1,060	35,81
1,110	68,00	1,055	32,68
1,106	65,33	1,050	29,60
1,105	64,50	1,045	26,62
1,100	61,50	1,040	23,75
1,095	58,40	1,035	20,44
1,090	55,18	1,030	17,36
1,085	52,27	1,025	14,47
1,080	49,96	1,020	11,41
1,075	45,70	1,015	8,48
1,070	42,31	1,010	5,58
1,065	39,10	1,005	2,71

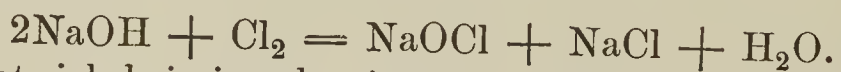
lorometrie. Das Verfahren zur Bestimmung des bleichenden Chlores im
k von G. Lunge beruht darauf, dass unterchlorigsaure Salze, mit Wasserstoffsperoxyd
t, augenblicklich ihren wirksamen Sauerstoff hergeben, ebenso wie das Wasserstoffsper-
bst, so dass man die doppelte Menge Sauerstoff erhält. — Man stellt z. B. in gewöhn-
weise eine (trübe) Chlorkalklösung von 10 g Substanz in 250 cc Wasser her, pipettirt
cc (= 0,2 g Chlorkalk) heraus und lässt dies in den äusseren Raum des Zersetzungs-
ens des Nitrometers fließen. In das innere Röhrchen gibt man eine überschüssige Menge
serstoffsperoxyd; hierzu werden 2 cc des käuflichen Stoffes genügen, welcher ja nahezu
ches Volumen an wirksamem Sauerstoff enthält. Nun steckt man das Fläschchen auf
tschukpfropfen auf, indem man es beim Halse fasst, um merkliche Erwärmung desselben
eiden, dreht dann den Hahn des Nitrometers so, dass das Fläschchen mit dem Messrohre

verbunden ist, in welchem das Quecksilber vorher auf den Nullpunkt eingestellt war, Fläschchen, so dass die Flüssigkeiten sich vermischen, schüttelt einige Augenblicke das Quecksilber in beiden Röhren in gleicher Höhe und liest ab. — Bei Verwendung Chlorkalk entspricht je 1 cc Gas, auf 0° und 760 mm berechnet, 5 franz. Grad oder 1 bleichendem Chlor. Löst man 7,917 g Chlorkalk auf 250 cc und verwendet zu jeder Lösung, so entspricht 1 cc Gas 2 Proc. Chlor (J. 1886, 301).

Die Bestimmung des „bleichenden“ Chlors, also von freier HOCl oder von NaOCl, durch Titrirung mit Natriumarsenit nach Penot, wobei der Endpunkt der Reaction durch die Tüpfeln ermittelt wird. Hierbei wird scharf alles HOCl und NaOCl in NaCl übergeführt. Die Bestimmung des gesammten als Hypochlorit und Chlorid vorkommenden Chlors wird durch die in der vorigen Operation erhaltenen Flüssigkeit mit Zehntelnormal-Silbernitrat, die rothbraune Farbe des arsensauren Silbers auftritt. — Zur Bestimmung des chlorsauren Chlors wird ein anderer Theil der in der ersten Operation erhaltenen Flüssigkeit, welche also kein Hypochlorit, dagegen noch alles Chlorat enthält, im Ventilkolben mit einer stark sauren Eisenzuckerlösung gekocht, deren Chamäleonwerth zugleich bestimmt wird, und nach dem Erkalten mit Chamäleon zurücktitrirt.

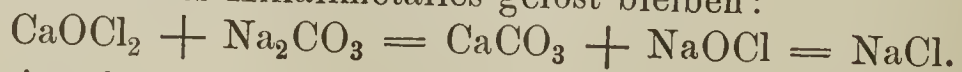
Chlorimetrische Grade. In Deutschland, England, Russland und Amerika misst man die Stärke des Chlorkalkes in Graden aus, welche gleich sind den Procenten an wirksamem Chlor, in Frankreich (und auch in einigen deutschen Fabriken) dagegen bedeuten die Zahlen die Anzahl Liter Chlorgas von 0° bis 760 mm Barometerstand, welche aus 1 kg des zu prüfenden Chlorkalkes frei gemacht werden können.

Chloralkali. Von den sogenannten Chloralkalien wendet man das chlorigsaure Kalium oder Chlorkali (*Eau de Javelle*) und die entsprechende Natriumverbindung (*Eau de Labarraque*) an. Man stellt diese Bleichflüssigkeiten (Fleckwasser) dar, indem man durch eine kalte Lösung ätzender oder kohlensäurehaltiger Alkalien Chlor leitet:



Chlornatrium scheidet sich bei einer bestimmten Concentration der Lauge aus. Um eine möglichst starke Lösung von Hypochlorit zu erhalten, beginne man mit einer verdünnten Lauge, dass das ausgeschiedene Salz sich leicht zu Boden setzt. Die Temperatur muss so niedrig als möglich gehalten werden, jedenfalls unter 27°, und es muss ein Ueberschuss an Alkali vorhanden sein. Von Zeit zu Zeit gibt man etwas Natriumhydrat zu der Lösung, da in dem Maasse, wie sich Kochsalz ausscheidet, die Reaction vorwärts schreitet, die Concentration sich verringert. Das spec. Gewicht der Lösung darf jedoch nicht so gross werden, dass das Kochsalz an die Oberfläche steigt. Von dem Zeitpunkte an bemerkt man einen starken Gehalt an Chlorat, die Beständigkeit von Hypochloritlösungen übt vor allem die Gegenwart von Kochsalz, worauf auch die oft beobachteten Färbungen der Lösungen zurückzuführen sind, einen schädigenden Einfluss aus. Versuche ergaben, dass bis zu dem Punkte, wo die Ausscheidung von Kochsalz beginnt, Hypochlorit sehr beständig ist. Die Beständigkeit nimmt langsam ab bis zu dem Punkte, wo alles freie Salz sich abgeschieden hat, in Gegenwart von Eisen vorausgesetzt. Darüber hinaus ist Hypochlorit absolut unbeständig, wie auch aus dem Massenwirkungsgesetze hervorgeht. Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung $3\text{NaOCl} = \text{NaClO}_3 + 2\text{NaCl}$ (J. 1899). — Elektolytisch S. 51.

Wenn man Chlorkalk mit Wasser auszieht und die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat oder Natriumsulfat behandelt, so scheidet sich Calciumcarbonat oder -sulfat ab, während Hypochlorit und Chlorür des Alkalimetalles gelöst bleiben:



Das Aluminiumhypochlorit, $\text{Al}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_6$, wird durch Vermischen von Chlornatriumlösung und Aluminiumsulfat erhalten; es wirkt lediglich durch Abgabe von Sauerstoff und Chlor auf Aluminium ($\text{Al}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_6 = 3\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{Cl}_6$) entsteht. Weiss will Chlor auf Aluminium einwirken lassen. — Chlormagnesia (Magnesiumhypochlorit, Ramsay's oder Croux's Bleichflüssigkeit), durch Zersetzen von Chlorkalk mit Bittersalz dargestellt, ist, wie die Theorie zeigt, eine Verbindung ein energisches Bleichmittel. Vor dem Chlorkalk hat sie bei ihrer Anwendung im Bleichen zarterer Stoffe den Vorzug des Fehlens der Nebenwirkung einer ätzenden alkalischen Lösung.

Neuerdings ist Zinkhypochlorit (Varrentrapp's Bleichsalz) als Bleichmittel in worden; man versetzt Chlorkalk mit Zinkvitriol oder mit Chlorzink, im ersteren Falle kops und Zinkvitriol nieder und Unterchlorigsäure bleibt in Lösung, die im zweiten Falle calcium gemengt ist. (Vgl. J. 1885, 258; 1887, 552.)

Kaliumchlorat. Chlorsaures Kalium, KClO_3 , wurde früher dargestellt, indem Chlor durch eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat leitete, wobei eine entstand, welche Kaliumchlorat und Chlorkalium enthielt. Das Kaliumchlorat sirt aus der Flüssigkeit zuerst heraus; die Mutterlauge liefert beim Abdampfen limum. Die Krystalle von Kaliumchlorat werden mit kaltem Wasser abgewaschen ch Umkrystallisiren gereinigt. 100 k Potasche geben 9 bis 10 k Kalium- Jetzt lässt man meist Chlor auf Kalkmilch bei höherer Temperatur einwirken; eht Chlorcalcium und Calciumchlorat, welches letztere durch Chlorkalium zer d:



n verwendet zur Sättigung der Kalkmilch zwei mit einander verbundene eiserne, ausgekleidete Cylinder mit Rührvorrichtung. Unter einander und mit dem wickler sind dieselben durch Röhren derartig verbunden, dass sich der Inhalt a dem Zustande der höchsten Sättigung nähert, während in dem andern das etwa irt gebliebene Chlor durch frische Kalkmilch aufgenommen wird. Sobald in ten Apparat vollständige Sättigung erreicht ist, wird der Inhalt durch frische ch ersetzt, und der Chlorstrom gewendet, so dass er das zweite Gefäss jetzt tetrtritt. Die gewonnene Lauge von Chlorcalcium und chlorsaurem Calcium zeigt enrothe Farbe, welche nach einigen Angaben von Uebermangansäure, nach dagegen von Eisensäure herrührt, da sie auch bei Fernhaltung allen Mangans

Die erwähnte rosenrothe Farbe der Flüssigkeit ist auch da das Zeichen der ligen Sättigung, wo das verwendete Chlor ohne Anwendung von Braunstein dar- wird. Die rothe Flüssigkeit wird nach erfolgter Klärung mit Chlorkalium ver- s zu 1,28 Vol.-Gew. eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die von rst angeschossenen Krystallen abgelassene Mutterlauge wird abermals auf l.-Gew. eingedampft, wodurch eine zweite, wenn auch geringere Menge Kalium- gewonnen wird. Ein Theil (etwa 12 Proc.) des vorhandenen Kaliumchlorats ets in der Mutterlauge, welche daher auf Chlor zu verarbeiten ist. Die ge- en Krystalle enthalten als Verunreinigungen immer noch Chlorcalcium und Eisen. e zu entfernen, löst man das rohe chlorsaure Kalium in möglichst wenig heissem gibt zu 10 hl der Lösung 2,5 k Soda und lässt, nachdem der kohlen saure Kalk Eisenoxyd sich abgesetzt haben, krystallisiren. Zur Chloratbildung ist ein Chlorüberschuss erforderlich, eine besondere Erwärmung ist beim Grossbetrieb thig, vielmehr genügt die bei der Reaction selbst entstehende Wärme zur Voll- der Reaction (J. 1885, 259).

ch durch Kochen einer Chlorkalklösung und Eindampfen derselben bis zur Trockne bildet iumchlorat, das durch Kaliumcarbonat oder Chlorkalium in Kaliumchlorat übergeführt ter Chlorkalk, der seine Bleichkraft zum grössten Theile schon verloren, enthält Calcium- nd lässt sich noch zur Fabrikation von Kaliumchlorat anwenden.

ch Hammill (J. 1889) werden nach dem jetzigen Verfahren die stark chlorcalcium- Laugen 10 bis 14 Tage zur Krystallisation hingestellt, dabei nur 76 bis 77 Proc. des darin en Chlorats gewonnen, während das übrige als solches verloren ist. Er wendet daher e Abkühlung mittels Kältemaschinen an. Die Krystallisirgefässe erhalten ein- rsysteme zur Kreisung der Kühlflüssigkeit, so dass das Arbeiten zum Ausbringen der nicht erschwert wird. In den ersten 3 bis 4 Tagen kühlen sich die Laugen in der a selbst auf die gewöhnliche Temperatur von 15° ab. Erst dann wird mit künstlicher atziehung begonnen. Bei Versuchen mit einer durchaus nicht vortheilhaft arbeitenden, waren höchstens weitere 3 Tage erforderlich, um die Temperatur auf -12° zu er- t. Während man bisher in 14 Tagen bei günstigen Temperaturverhältnissen eine Re-

duction des Chloratgehalts der Laugen auf 27 bis 30 g im Liter erreichte, enthielten diesem Verfahren behandelten Laugen durchschnittlich nur noch 13,54 g Kaliumchlorat entsprechend einer Erhöhung der Ausbeute von 76 auf 87,12 Proc. Mit einer besseren Abkühlung hofft er die Abkühlung auf -23° zu treiben und damit die Gesamtausbeute auf zu erhöhen. Um die gleichzeitige Krystallisation von Chlorcalcium zu verhüten, dürfte die Kühlung kommenden Laugen eine gewisse Concentration nicht überschreiten. Versuche ergeben, dass bei einer Dichtigkeit der Mutterlaugen von

1,410,	CaCl ₂	anfängt zu krystallisiren bei	+ 2,2 ^o
1,400,	"	"	" — 1,1 ^o
1,390,	"	"	" — 4,4 ^o
1,380,	"	"	" — 7,2 ^o
1,375,	"	"	" — 11,6 ^o
1,370,	"	"	" — 13,3 ^o
1,360,	"	"	" — 23,3 ^o
1,350,	"	noch nicht krystallisirt	" — 25 ^o

Nach Muspratt wird die durch Einleiten von Chlor in Magnesiumhaltene Lösung auf 35 bis 50^o B. eingedampft, so dass beim Erkalten ein Theil Magnesium herauskrystallisirt. Diese Lauge wird nun mit Kaliumchlorid zersezt, wodurch Bildung von Kaliumchlorat und Magnesiumchlorid. Durch Krystallisation lässt sich die Hauptmasse des ersteren ab. Die zurückbleibende Mutterlauge enthält noch 5 bis 10 Proc. vom Gesamtgehalte des Kaliumchlorates, deren Gewinnung lohnt. Diese Lauge wird nun mit Salzsäure und Wasserdampf weiter behandelt, bei welcher Zersetzung sich das Kaliumchlorat in Kaliumchlorid unter Freiwerden von Chlorwasserstoffgas, welches man mit Hilfe von Magnesia oder Kalk absorbirt. Die Salzsäure in der Lösung enthaltende Lösung wird mit Magnesiumcarbonat neutralisirt und bildet eine mit einer sehr geringen Menge von Kaliumchlorid verunreinigte Lösung von Magnesiumchlorid, welche in Deutschland allerdings wenig Werth hat. Da die Ausbeute grösser ist als beim Kalkverfahren, so verdient das Magnesiumverfahren Beachtung. (Vgl. J. 1887, 552; 1889, 452.)

Zur Gewinnung von Kaliumchlorat empfiehlt Bayer (J. 1895) Zinkoxyd anstatt Kalkes bez. der Magnesia, um auf diese Weise zu einem werthvolleren Nebenproduct, dem Chlorzink, zu gelangen.

Elektrolytisch wird jetzt viel Kaliumchlorat hergestellt (S. 554).

Die Darstellung von Chloraten geschieht nach J. Hargreaves (J. 1895) durch Einwirkung von Chlor auf Alkalisalze oder Erdalkalisalze in fester Form. Die Weise, dass die Trennung der entstehenden Chlorverbindungen auf Grund ihres Lösungsvermögens in Wasser geschieht, indem die leichter löslichen Salze gelöst und abgezogen werden, während die weniger löslichen Salze zurückbleiben. Fig. 445 ist ein Querschnitt eines Absorptionsthurmes, Fig. 446 ein unter rechtem Winkel geführter Verticalsechnitt der Fig. 445, und Fig. 447 ein Horizontalschnitt nach der Linie 3—3 der Fig. 445. Zur Herstellung des Natriumchlorats eignet sich Soda, welche mit Wasser angefeuchtet in den aus Steinen, Ziegeln o. dgl. aufgebauten Absorptionsturm A von oben aufgegeben wird, während die chlorirten Producte unten abgezogen werden. B ist die mit dem Material zu beschickende Kammer, deren unterer Theil einen aus prismatischen Trägern gebildeten Treppenrost enthält, der ein allmähliches und unbehindertes Nachsinken des Rohmaterials und gleichzeitig die freie Circulation des Gases gestattet. Die Soda fällt hierbei durch die Träger zurückgehalten und kann an tiefster Stelle erst dann in die Chlorirungskammer D fallen, wenn die Chlorirung ganz oder fast ganz vollendet ist. Unterhalb der Träger C können Querträger e eingestellt werden, sobald der Durchgang des Materials ein zu rascher ist. Das Chlor tritt in die Kammer D durch das Fenster f und den Kanal E¹ ein, aus dem es zum Theil nach unten in den unteren Raum fällt und durch den Rost d in die Kammer D einströmt, zum Theil über die Scheidewand d

dem Treppenrost *C* geführt wird. In der Kammer *D* wirkt somit das Chlor noch unzersetzte Natriumverbindung ein. Während der Apparat im Gang ist, Natriumchlorid, welches in der Chloratflüssigkeit ungelöst bleibt, in der *D* sich auf dem Rost ansammeln und kann von Zeit zu Zeit durch mittels

Fig. 445.

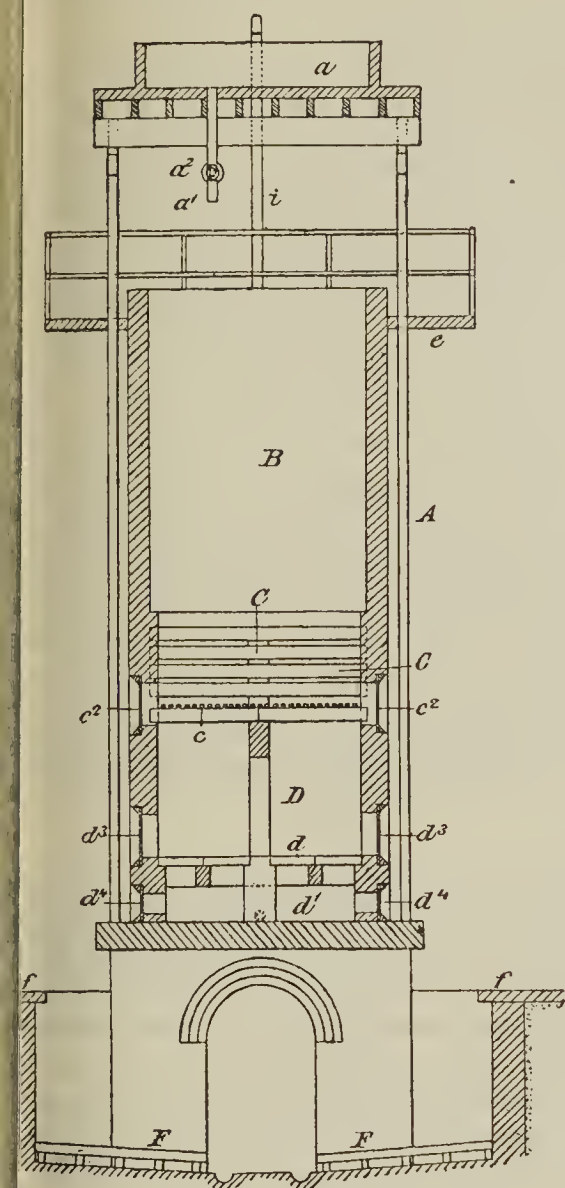
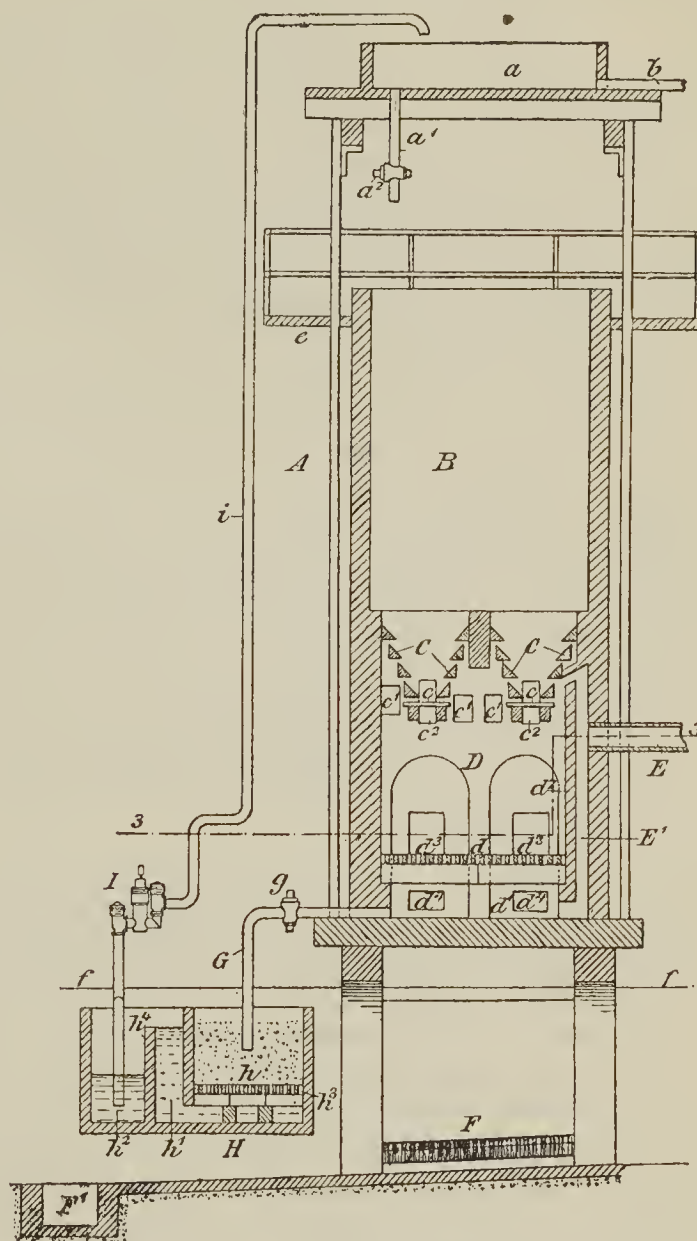
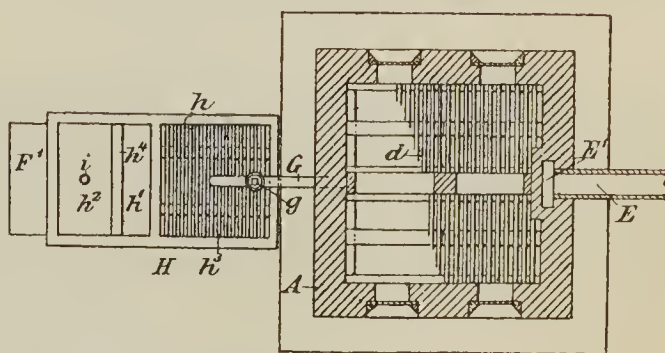


Fig. 446.



verschliessbare Oeffnungen d^3 aus- und auf den Trockenboden *F* abge- werden, von welchem die Flüssigkeit Rinne *F*¹ abfließt. — Die Chlorat- it fließt aus dem Raum d^1 durch ein ulirhahn *g* versehenes Rohr *G* in ättigungsbehälter *H*. Letzterer be- s drei Abtheilen $h h^1 h^2$, von welchem e, *h*, mit Sodastücken beschickt wird, einem Rost oder durchlöcherten Boden

Fig. 447.

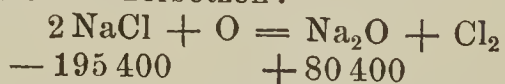


a. Das Rohr *G* taucht entsprechend tief in die Mischung von Soda und Flüssigkeit ein, um das Entweichen von Chlorgas zu verhindern, indem die Soda- alles in der Flüssigkeit vorhandene freie Chlor absorbiren. Die Chloratlösung die Abtheilung h^1 und über die Scheidewand h^4 in die dritte Abtheilung h^2 ; nun in Eindampfpfannen geleitet und in gewöhnlicher Weise raffinirt werden, n kann sie mittels Pumpe *I* und Rohr *i* in den Behälter *a* heben und zum Theil Lösen der unzersetzten Soda verwenden, welche sich in dem oberen Theil der

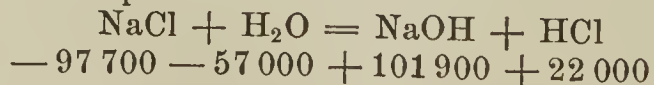
Kammer *B* befindet. Zu diesem letzteren Zwecke wird die Flüssigkeit aus dem Behälter *a* in entsprechenden Theilmengen durch das mit Hahn *a*² versehene Rohr *a*¹ gelassen. Etwaige mit der Flüssigkeit in den Behälter *a* geführte Sodatheile werden hierbei zu Boden und werden ebenfalls durch das Rohr *a*¹ in die Kammer *B* gesenkt. An dem Rohr *a*¹ kann eine Spritzrose oder ein Schlauch befestigt sein, um die zersetzte Soda sammt der Flüssigkeit auf das in der Kammer *B* befindliche Material zu sprengen. Die übrige Flüssigkeit im Behälter *a* wird durch ein Rohr *b* in die dampfpannen geleitet. Die Beschickung und Besichtigung der Kammer *B* geschieht von der Brücke *e* aus, während zur Aufnahme der bei Entleerung der Kammer *B* gezogenen Producte die übliche gepflasterte Sohle *f* vorhanden ist. Die beim Ablassen des unlöslichen Salzes (Natriumchlorid) abtropfende und in der Rinne *f*¹ sich sammelnde Flüssigkeit kann in der Abtheilung *h*² geführt und aus dieser sammt der Chlorwasser-Flüssigkeit in den Behälter *a* gepumpt werden. — An dem Absorptionsturm sind zwei Oeffnungen *c*¹ *c*² angebracht, die durch verglaste Thüren geschlossen gehalten werden, wenn der Gang des Processes beobachtet wird, dagegen nach Oeffnen dieser Thüren zum Einführen von Stangen zum Aufbrechen etwa gebildeter Sodakrusten gestattet. Die Oeffnung *c*² hindurch kann der Arbeiter auch die Querstäbe *c* verstellen. Die verglasten Oeffnungen *d*⁴ sind zwecks Beobachtung des Raumes *d*¹ und zum Entziehen von durch den Rost *d* gefallenem Natriumchlorid vorhanden. — An dem Boden des Natriumcarbonats, welches sich am besten bewährt hat, kann aber auch eine andere Natriumverbindung, z. B. Aetznatron oder Natriumbicarbonat, angewendet werden. Für die Darstellung von Kaliumchlorat ist Kaliumsulfat, besonders aber Natriumchlorid als Ausgangsmaterial am geeignetsten. In Deutschland wird das Kaliumchlorat noch nicht angewendet.

Eigenschaften. Das Kaliumchlorat krystallisirt in luftbeständigen Blättchen, die sich in 16 Th. Wasser von 15°, 8 Th. Wasser von 35° und 1,6 Th. Wasser von 100° auflösen. Beim Erhitzen Sauerstoff abgeben und beim Zusammenreiben mit brennbaren Stoffen heftigste explosiren. In St. Helens entzündete sich 1899 in einer Fabrik von chlorsaurem Kali zuerst ein Krystallisirgefäß, sofort darauf auch die anderen, im gleichen Raume stehenden. 10 Minuten darauf explodirte das durch eine Ziegelmauer von diesem Raume getrennte chlorsaures Kali enthaltende Magazin in so furchtbarer Weise, dass nicht nur die ganze Fabrik, sondern auch eine 150 m davon entfernt liegende Schwefelsäurefabrik mit 10 Kammern gleich gemacht wurde und in grösserer Entfernung stehende Zuschauer durch die weggerathenen Trümmer erschlagen wurden (J. 1899). Es findet Anwendung in der Feuerwerkskunst als Zusatz zur Masse der Zündhütchen und der Zündpillen der Zündnadelgewehre, zur Bereitung von Zündstoffen und des Kaliumpermanganates, als oxydirendes Mittel in der Zeugdruckerei und zur Erzeugung von Anilinschwarz. —

Wärmeverhältnisse bei Herstellung von Chlor und dessen Verbindungen. Die Vereinigung von 1 k Wasserstoff mit 35,5 k Chlor zu 36,5 k Chlorwasserstoff wird nach Thomsen 22 000 w frei, bei der Bildung von festem Chlornatrium aus 23 k Natrium und 11,5 k Chlor 97 700 w, bei der Bildung von Natriumhydrat aus 23 k Natrium, 1 k Wasserstoff und 10,5 k Sauerstoff aber 101 900 w, während die Reaction $\text{Na}_2 + \text{O} = \text{Na}_2\text{O}$ 80 400 w liefern. Um festes Chlornatrium durch Sauerstoff zu zersetzen:

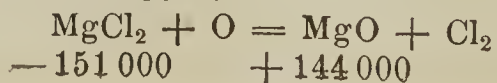


erscheint bei dem gewaltigen Wärmebedarf von 115 000 w ziemlich aussichtslos. Die Zersetzung des Chlornatriums mit Wasserdampf:

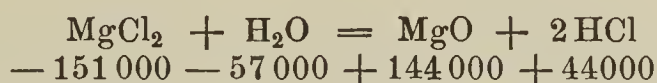


würde dagegen nur 30 800 w erfordern. Dass sie trotzdem bis heute nicht praktisch angewendet ist, hat auch Lunge hervorgehoben.

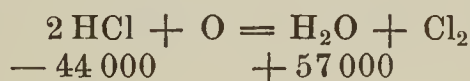
Allgemeine Beachtung findet augenblicklich die Herstellung von Chlor aus Magnesium durch Glühen im Luftstrom:



also nur 7000 w erforderlich. Nimmt man aber an, dass sich aus dem feuchten Chlor-
m erst Magnesiumhydrat bildet, dessen Bildungswärme = 149 000 w, so wären nur
erforderlich. Pechiney (S. 512) verwendet Oxychlorid. Da nach André ein ge-
es Gemenge von $\text{MgO} + \text{MgCl}_2$ 15 400 w gibt, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{MgO}$ dagegen — 600 w,
sich daraus theilweise erklären, weshalb das Pechiney'sche Gemenge bei der
ng nicht über 300° erhitzt werden darf. Soll aus Chlormagnesium Salzsäure her-
werden:



000 w erforderlich; dieses Verfahren stellt sich also im Wärmebedarf ungünstiger als
ellung von Chlor, weil eben die Bildungswärme des Wasserdampfes grösser ist, als die
wasserstoffes. Noch ungünstiger stellt sich die Sache, wenn man vom krystallisirten
nesium ausgeht, da bei der Bildung von $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus MgCl_2 noch 33 000 w frei
welche bei der Zerlegung wieder zugeführt werden müssen. Die Entwicklung von
beim Erhitzen von wasserhaltigem Chlormagnesium ist somit durch thermochemische
allein bis jetzt nicht erklärlich. — Einfach stellt sich dagegen die Oxydation des
erstoffes durch atmosphärischen Sauerstoff beim Deacon'schen Verfahren:



Je 71 k Chlor werden somit in der Deacon'schen Zersetzungskammer 13 000 w frei.
Isolirung der Wände dürfte diese Wärme genügen, die erforderliche Temperatur der
ng zu erhalten, ohne besondere Erhitzung des Chlorwasserstoff- und Luftgemisches.
s die nachfolgende Kühlvorrichtung sein muss, hängt natürlich von der Zusammen-
es Gasmengens und dessen Temperatur ab. — Die Angabe, dass bei der Herstellung
aus Chlormagnesium Chlor und Wasserdampf wieder Chlorwasserstoff zurückbilden,
unwahrscheinlich. Dass Chlorwasser leicht in Salzsäure übergeht, erklärt sich aus der
ösungswärme derselben; in Gegenwart von viel Wasser:



Die Berechnung des Wärmebedarfes des Pechiney'schen Zersetzungs-
persichtlicher zu machen, sei angenommen, die Zusammensetzung des bei 1000° zer-
emisches sei

Chlormagnesium	47,5 Proc.
Magnesia	30,0 „
Wasser	22,5 „

Die Hälfte des Chlores entweiche als Salzsäure; 200 k der Masse würden dann geben:

Chlor	35,5 k
Chlorwasserstoff	36,5 „
Wasserdampf	36,0 „
Magnesia	100,0 „
		<hr/> 208,0 k

Es sind 8 k Sauerstoff aus der eingeblasenen atmosphärischen Luft verbraucht. Man
annehmen, dass 200 cbm Luft mit hindurchgehen (die 8 k Sauerstoff brauchen hier
weiter berücksichtigt zu werden). Die Erhitzung derselben auf 1000° erfordert nun:

$$200 \times 0,31 \times 1000 = 62\,000 \text{ w}$$

$$\text{Die 100 k Magnesia: } 100 \times 0,244 \times 1000 = 24\,400 \text{ w}$$

$$\text{Das Chlor: } 35,5 \times 0,12 \times 1000 = 4260 \text{ w}$$

$$\text{Der Chlorwasserstoff: } 36,5 \times 0,19 \times 1000 = 6935 \text{ w}$$

$$\text{Das Wasser: } 36 [620 + (900 \cdot 0,48)] = 37\,872 \text{ w.}$$

Die Entwicklung von 35,5 k Chlor aus Chlormagnesium sind 3500, für Chlorwasser-
00 w erforderlich. Somit ergibt sich folgende Wärmevertheilung für je 35,5 k Chlor:

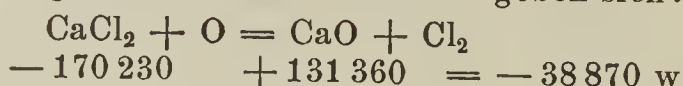
Chemische Arbeit	13 500 w
Lufterhitzung	62 000
Magnesia	24 400
Wasserdampf	47 900
Chlor und Chlorwasserstoff	11 200
		<hr/> 149 000 w

Dazu können die Verluste durch Leitung und Strahlung des Mauerwerkes. Die Hälfte des Wärmeverbrauches auf die Erhitzung der Luft entfällt, so ist die Regelung Zufuhr sehr wesentlich. Es wäre auch sehr zu empfehlen, die Luft in ähnlicher Weise beim Heissblasen des Ofens geschieht, durch die abziehenden Gase möglichst hoch vorzuziehen. Gleichzeitig würde dadurch der Kühler entlastet, welcher jetzt

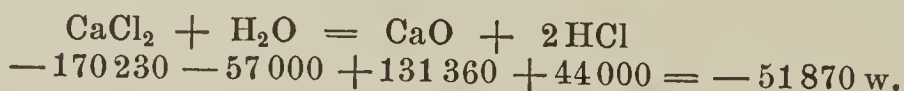
$$62\,000 + 37\,900 + 11\,200 = 111\,100 \text{ w}$$

zu bewältigen hat.

Bei der Verarbeitung von Chlorcalcium ergeben sich:

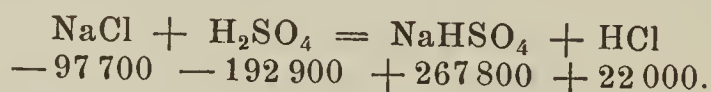


und

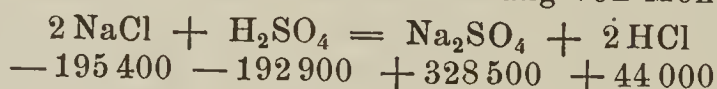


Chlorcalcium stellt sich also bezüglich des zur Zersetzung erforderlichen Wärmeverbrauches wesentlich ungünstiger als Chlormagnesium.

Bei der Herstellung von Salzsäure aus Chlornatrium und Schwefelwasserstoff bildet sich zunächst Bisulfat:



Der Wärmebedarf ist also fast Null. Bei der Bildung von Monosulfat:



sind dagegen 15 800 w erforderlich; zur Beendigung der Reaction muss somit das Gemisch erhitzt werden, wie ja auch die Erfahrung zeigt.

Zur Berechnung des Gesamtwärmebedarfes eines Sulfatofens angenommen, dass die zur Zersetzung von 117 k Chlornatrium erforderlichen 98 k Schwefelwasserstoff mit 30 k Wassergehalt verwendet werden, dass der Chlorwasserstoff im Mittel mit 4 k Wasserdampf im Durchschnitt mit 500° entweichen, während das Sulfat auf 600° erhitzt wird. Die spec. Wärme des Sulfates zu 0,232 angenommen, sind zur Erhitzung der 142 k Sulfat

$$142 \times 0,232 \times 600 = 19\,766 \text{ w}$$

erforderlich. — Die spec. Wärme des Chlorwasserstoffes ist im Mittel 0,19, somit

$$73 \times 0,19 \times 400 = 5\,548 \text{ w.}$$

Um Wasser von etwa 17° in Dampf von 500° überzuführen, sind 812 w erforderlich. 30 k somit 24 360 w. — Somit für

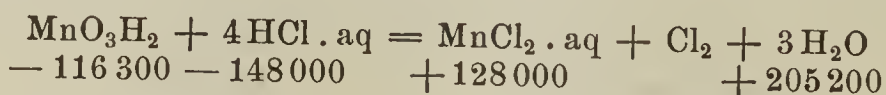
Erhitzung des Sulfates	19 766 w
„ des Chlorwasserstoffes	5 548
„ des Wasserdampfes	24 360
Chemische Arbeit	15 800
zusammen rund	66 000 w.

Bei der Salzsäurecondensation sind durch Abkühlung zu beseitigen für

Wasserdampf	24 360 w
Chlorwasserstoff, Eigenwärme	5 548
„ Lösungswärme rund	15 000
zusammen rund	45 000 w.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass zwar der Wasserdampf, nicht aber die Feuergase in die Condensation gelangen. — Selbstverständlich sollen diese Zahlen nur andeuten, in welcher Weise auf Grund von entsprechenden Analysen — derartige Rechnungen ausgeführt werden können.

Der leichten Ausführbarkeit der Oxydation des Weldon'schen Schlammes entspricht dieselbe mit Wärmeentwicklung verbunden, indem die Bildung von Oxydulhydrat 94 700 w liefert (vgl. J. 1883, 360). Die Zersetzung des letzteren des Superoxydhydrates 116 280 w liefert (vgl. J. 1883, 360). Die Zersetzung des letzteren conc. Salzsäure gibt:



rund 69 000 w. Sobald daher das Gemisch auf die Reactionstemperatur gebracht ist, geht die Chlorentwicklung leicht vor sich.

Die Wärmeverhältnisse der Chlorkalkfabrikation sind noch nicht festgestellt, aber, dass nach der Reaction



ng von Kaliumhypochlorit in wässriger Lösung 24 600 w frei werden, bei Bildung
iumchlorat in wässriger Lösung:



00 w.

nfuhr und Ausfuhr Deutschlands im J. 1899:

	Einfuhr	Ausfuhr
Chlorkalk	323 t	17423 t
Chlorsaure Alkalien	1297	680

Elektrolytische Herstellung von Chlor und Alkalien.

ie Herstellung von Chlor und Chloraten einerseits und die der Alkalien und
euren Alkalien andererseits durch Elektrolyse von Chlornatrium und Chlor-
hat in den letzten Jahren eine solche Bedeutung gewonnen, dass voraus-
die meisten älteren Verfahren allmählich durch die Elektrolyse verdrängt
e).

f die Theorie der Elektrolyse kann hier nur verwiesen werden ²⁾.

lektrische Einheiten. Reichsgesetz, betreffend die elektrischen Maasseinheiten.
uni 1898.

§. Die gesetzlichen Einheiten für elektrische Messungen sind das Ohm, das Ampère
Volt.

§. Das Ohm ist die Einheit des elektrischen Widerstandes. Es wird dargestellt durch
Verstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren
i durchweg gleichem, einem Quadratmillimeter gleich zu achtenden Querschnitt 106,3 cm
en Masse 14 4521 g beträgt.

§. Das Ampère ist die Einheit der elektrischen Stromstärke. Es wird dargestellt
n veränderlichen elektrischen Strom, welcher bei dem Durchgang durch eine wässrige
on Silbernitrat in einer Secunde 0,001 118 g Silber niederschlägt ³⁾.

§. Das Volt ist die Einheit der elektromotorischen Kraft. Es wird dargestellt durch
romotorische Kraft, welche in einem Leiter, dessen Widerstand ein Ohm beträgt, einen
inen Strom von einem Ampère erzeugt. (J. 1898, 239.)

Nach Lunge (J. 1896) ist chlorsaures Kali zuerst in Villers-sur-Hermes, dann in
s elektrolytisch dargestellt, Alkalien und Chlor aber zuerst in Deutschland (Griesheim).
its früher eng liierten Chemischen Fabriken Griesheim a. M. und Electron
rfeld, welche die elektrolytische Darstellung von Aetzkali und Chlor bez. Chlorkalk
rkalium in grösstem Maassstabe betreiben, vereinigten sich zu einer neuen Firma
sche Fabrik Griesheim-Electron“, welcher auch die neue Anlage in Ludwigs-
hört. Andere Firmen, welche auch Aetzkali und Potasche, sowie Chlorkalk aus
ium elektrolytisch darstellen, sind die „Alkaliwerke Westeregeln“, die chemische
Bukau“ und die „Elektrochemischen Werke“ in Bitterfeld.

ber die Anlage der „Deutschen Solvay-Werke“ in Bernburg, in welcher das
r-Kellner-Verfahren eingeführt ist, liegen keine genaueren Daten vor. In England
Castner-Kellner-Comp. in Patentprocesse verwickelt sein. Günstig lauten die Berichte
rika über dieses Verfahren. Dasselbe soll in zwei Neuanlagen von Solvay & Cp. in
s (Belgien) und von Ljubimoff-Solvay & Cp. in Moskau zur Anwendung
(Chem. Ind. 1899, 261 u. 511.)

Vgl. M. Le Blanc: Lehrbuch der Elektrochemie, 2. Aufl. (Leipzig, 1900); —
a: Grundriss der Elektrochemie (Wien, 1895); — W. Nernst: Theoretische Chemie,
(Stuttgart, 1900); — W. Ostwald: Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl.
, 1896—1900); — Ostwald: Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl. (Leipzig,
— F. Kohlrausch und L. Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte ins-
e der Lösungen (Leipzig, 1898); — E. Kittler: Handbuch der Elektrotechnik,

Diese Bestimmungen weichen also von den früheren etwas ab (J. 1882, 1151; 1883,
84, 1312).

Darnach liefert 1 Amp. 0,01044 mg Wasserstoff und damit auch 0,01044 Aequivalente aller übrigen Elemente und Verbindungen ¹⁾. 1 Stunden-Ampère liefert 4,025 g Silber

oder 0,03758 g Wasserstoff,
1,322 g Chlor,
1,491 g NaOH,
1,716 g KOH.

Die Einheit der elektrischen Arbeit ist das Voltampère (VA) oder 0,102 mk. 1 Kilowatt = 1000 Watt, demnach 1 Kilowattstunde = 1,359 Pf. = 1,359 kWh. Ferner (secundl.):

VA	mk	w	Pf.
1	0,102	0,00024	0,00136
9,81	1	0,00235	0,0133
4164	425	1	5,73
736	75	0,1765	1

1 Stundenpferd = 635 w.

Die zur Zerlegung einer bestimmten Menge einer Verbindung oder eines Elementes oder einer Verbindung erforderliche Arbeitsleistung ergibt sich durch Multiplication der erforderlichen Ampère-Secunden oder -Stunden mit der in den Versuche festgestellten Spannung in Volt.

Chlor aus geschmolzenen Chloriden. Lyte (J. 1892, 1894 u. 1895) wollte Chlorblei, welches auf verschiedene Weise als Zwischenproduct gewonnen werden sollte, schmelzen und elektrolytisch zerlegen. Der Schmelzkessel *A* (Fig. 448) wird durch Feuerung *MN* erhitzt. *B* bezeichnet die glockenförmige Zelle aus Thon oder Graphit, deren unterer Rand in das geschmolzene Blei *L* eintaucht und die Gasentwicklung abschliesst. In Anoden *E* aus hohlen Kohlenstäben mit einem schmelzkern sind die Stromzuführungen eingebettet. Die Einführungsröhre *F* ist dem abnehmbaren Deckel *B*¹ der Glocke *B* befestigt. *G* ist ein Gaseinlass, ein Gasauslass, *H* die Kathode, welche in das geschmolzene Blei eintaucht; das Gas fließt bei *D* ab.

Vautin (J. 1894 u. 1895) will geschmolzene Chloride unter Verwendung eines Bleibades als Kathode elektrolysiren. Das auf dem Herd des Ofens befindliche Bleibad oder Zinn bildet die Kathode in dem elektrischen Stromlauf. Ueber das Metallbad

Fig. 448.

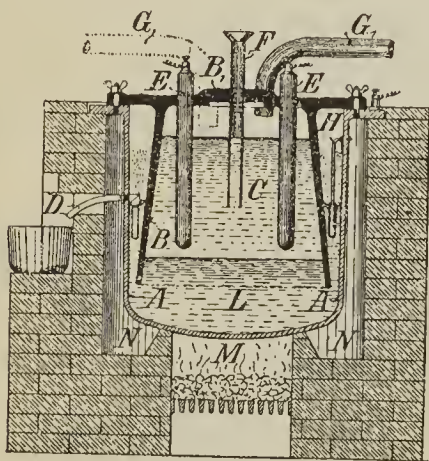
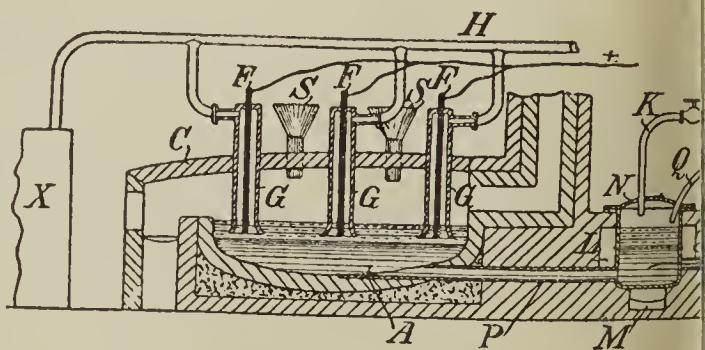


Fig. 449.



hierauf in dem Ofen *C* (Fig. 449) mittels der in seine Decke eingesetzten Rumpfe des Ofens Natron- bez. Kalisalz, besonders Chlorid, eingebracht. Ein oder mehrere Kohlen-

1) $H = 1$, was auch hier bequemer ist; wenn $O = 16$, so ergeben sich $0,01036$ mg Wasserstoff.

de werden in die Salzschrift eingeführt. Diese Kohlenstäbe sind von Behältern feuerfestem Thon umgeben, um sie vor der Einwirkung der oberhalb der Salzschrift durch den Ofen *C* ziehenden Flamme zu schützen. Diese Behälter haben noch den Zweck, das Chlorgas aufzufangen, welches sich an den Anoden bildet, wenn die Salzschrift aus Kalium- bez. Natriumchlorid besteht. Das Chlor kann durch eine Rohrleitung *H* nach einer Kammer *X* geführt, welche Kalkhydrat zum so für Bleichzwecke verwendbaren Chlorkalk zu produciren. — Ist das Verfahren im Gange, so wird der Ofen *C* bis zur Erzeugung einer Temperatur gefeuert, welcher nicht nur das auf den Herd aufgegebene Blei oder Zinn in flüssigem Zustand erhalten, sondern auch die Salzschrift geschmolzen wird. Ist der Stromkreis geschlossen, so wird das auf der Oberfläche des Metallbades freiwerdende Natrium bez. sofort von dem Blei oder Zinn legirt. Ein Kessel *N*, welcher durch einen Ofen gefeuert werden kann, dessen Flamme mittels der Feuerzüge *L* den Mantel des Kessels umspült, steht mit dem Herd *A* des Ofens durch ein Rohr *P* in Verbindung und ist dadurch gleichfalls mit geschmolzenem Blei oder Zinn. Legirt sich nun das Blei im Zinnbad in dem Ofen *C* mit dem elektrolytisch gewonnenen Natrium bez. Kalium, so deckt sich diese Legirung auch auf das im Kessel *N* enthaltene Blei oder Zinn. Legt man nun hier aus der Legirung das Natrium bez. Kalium aus, so wird das Blei auf dem Herd des Ofens *C* durch frisches Natrium bez. Kalium aus dem auf dem Boden des Zinnbades schwimmenden Salzelektrolyten ersetzt. Die Ausscheidung des Natriums bez. Kaliums erfolgt durch Umsetzen derselben in Natrium- bez. Kalium- chlorid durch einen Dampfstrahl, der mittels des Rohres *K* auf die Ladung in Kessel *N* wirkt. Das so hergestellte Aetzalkali kann im flüssigen Zustande durch einen Trichter abgezogen werden. — Nach Kershaw (J. 1899) scheiterte das Verfahren an erforderlichen hohen Spannung und den Natriumverlusten.

Nach Hulin (J. 1895 u. 1898) wurde die Abscheidung einer homogenen Legirung von Blei und Natrium, die schwerer ist als der Elektrolyt, dadurch bewirkt, dass neben Kohleanoden in die Schmelze Kästen aus Kohle oder schwer schmelzbarem Material eingelegt wurden, die Blei enthielten. Etwas Bleichlorid war in dem Chlornatrium vorhanden. Die Kästen mit Blei waren mit den Anoden so verbunden, dass ein Theil des Stromes durch die Kohleanoden ging, wobei sich Chlor gasförmig entwickelte. Ein anderer Theil des Stromes wurde so abgezweigt, dass das Blei in den Kästen als Kathode diente und bewirkte, dass so viel Bleichlorid sich bildete und in dem geschmolzenen Chlornatrium löste, als durch den Strom zersetzt wurde. Als Kathode diente das auf dem Boden des Schmelztiegels befindliche Blei. Da sich bei der Elektrolyse bleichchloridhaltigen Chlornatriums immer eine Bleinatriumlegirung abscheidet, die schwerer ist als die Schmelze, ist es nicht nöthig, die Wände des eisernen Schmelztiegels mit einem isolirenden Material zu überziehen.

Es wurde bei den im grösseren Maassstabe ausgeführten Versuchen ein Strom von 7 Volt Spannung angewandt, und es wurde mit Stromdichten von etwa 7500 Amp./qm gearbeitet. Ein Theil des Stromes diente zur Zersetzung des Bleichlorids. Es wurden für jede Pf.-Stunde 1 Pf. Chlor und 54 g Natrium in Form der Legirung mit Blei erhalten. Diese Legirung enthielt etwa 23 bis 25 Proc. Natrium; sie ist sehr spröde, hat graue Farbe und, je nach dem Verfahren und der Darstellungsart, muschligen oder körnigen Bruch und ist meist krystallinisch. spec. Gew. ist 3 bis 3,3. Legirungen mit 30 Proc. Natrium und mehr entzündeten sich von selbst in der Luft. — Die Ueberführung des Natriums der Legirung durch Wasser in Aetznatron ist sehr leicht. Man muss nach dem Gegenstromprincip die frischen Legirungen mit den verdünnten Lösungen mit reinem Wasser ausziehen, schon um die allzu stürmische Einwirkung des reinen Wassers auf die natriumreichen Legirungen zu mässigen. Ausserdem erhält man bei direct, ohne Eindampfung, Lösungen mit 750 bis 800 g Aetzalkali im Liter. Die Lösungen enthalten kein Blei und sind frei von Chlor, Sulfat und Sulfid. Das Blei wird nach der Auslaugung wieder als Kathode benutzt. Der Bleiverlust beträgt weniger als $\frac{1}{2}$ Proc. Die Verluste an Chlornatrium durch Verflüchtigung u. s. w. betragen nur 4 Proc. — Die Legirung

von Blei und Natrium kann man auch für manche Reductionsprozesse, z. B. bei der I des Antipyrins, für die Reduction von Nitraten zu Nitriten, von Sulfiten zu Hy und für ähnliche Zwecke benutzen, namentlich für solche, bei denen es auf eine Reduktionswirkung ankommt. Da bei geeigneter Auslaugung des Natriums das Blei Zustände zurückbleibt, kann man die Legirung in Gitter giessen und so Kathoden Accumulatoren darstellen. Wenn man andererseits die Legirung bei Luftzutritt a Rothglut erwärmt, tritt gleichzeitige Oxydation des Natriums und des Bleis unter Bi Natriumplumbat ein, bei dessen Behandlung mit Wasser Bleisuperoxyd zurückbleibt.

Nach Kershaw (J. 1899) wurde bei Versuchen mit dem Hulin'schen Ve Modane (Savoyen) ein Strom von 2000 A. und 32 V. in 4 Tiegel mit Natrium- und I geleitet. Die elektromotorische Kraft war 7 V. und 2400 A. auf 1 qm. Die elektrisc kraft soll täglich 1,85 k Chlor und 1,24 k Natrium liefern:

	Elektro- motor. Kraft	Ausbeute				Ausnutzung	
		für 1 A.-Stde.		für 1 KW-Stde.		in Proc.	
Nasser Weg:	Volt	NaOH	Cl	NaOH	Cl	Strom	Energie
Hargreaves-Bird .	3,4	1,196	1,057	351	310	80	54
Castner-Kellner .	4	1,363	1,136	340	284	91	52
Theoretisch . .	2,3	1,495	1,322	650	574	100	100
Trocken:							
Hulin	7	1,052	0,907	156	129	69,3	41,2
Theoretisch . .	4,2	1,495	1,322	356	314	100	100

Erforderliche elektrische Energie zur Erzeugung von 1 t 70proc. Aetznatron Chlorkalk:

	KW-Stunden
Hargreaves-Bird, nass	2609
Castner-Kellner „	2694
Hulin, trocken	6106

Die Elektrolyse der geschmolzenen Chloride ist wesentlich überholt d Elektrolyse der wässrigen Lösungen.

Elektroden. Wichtig für die Ausführung der Elektrolyse ist die Ver haltbarer Elektroden. Am häufigsten werden Kohlenelektroden (aus Retorte u. dgl.) verwendet. Nach Zellner (J. 1899) hängt die Güte einer Kohle n ihrem spec. Gewicht ab, sondern bloss von ihrer Structur, d. h. von dem Wic den die einzelnen Theilchen der Trennung durch die bei der Elektrolyse entw Gase entgegensetzen; geringe Porosität ist im Allgemeinen günstig, bietet ab kein unmittelbares Maass für die Haltbarkeit. Neutrale oder alkalische Elel begünstigen die Haltbarkeit der Elektroden, Sauerstoffentwicklung in saurer wirkt besonders schädlich, Chlor für sich greift verhältnissmässig wenig an. D brauch eines Kohlenkörpers hängt innerhalb gewisser Grenzen nur von der Sp und Stärke des Stromes ab, d. h. er ist unabhängig von der Gestalt und der wi Oberfläche der Elektrode, d. h.: Stromdichte und Kohlenverbrauch sind (gleich trolYTE vorausgesetzt) einander proportional. Die Kohlenkörper dauern um so aus, je grösser das Leitungsvermögen des Elektrolyten, je niedriger daher die Sp und die Temperatur des Bades ist. Richtiges Verhältniss zwischen dem Widerst Kohle und dem des Bades verlängert die Lebensdauer der Kohlen.

Nach Steffahny (J. 1896) wird aus Theer, Russ und gemahlenem gepresste Kohle vor dem Brennen, mit einem steinpflasterartigen Ueberzug haltbarer Kohle, vortheilhaft von billigen Retortengraphitbruchstücken ve welche ganz oder zum Theil in die noch weiche Kohlenmasse eingepresst od durch ein geeignetes Bindemittel auf letztere aufgekittet werden, worauf da Brennen erfolgt.

Höpfner (J. 1897) empfiehlt cannelirte Kohlenplatten. Nach seinem f Vorschlage wird eine entsprechende Anzahl beliebig grosser Kohlenstäbe oder pflastersteinartig unter Zuhilfenahme von Kittmasse aus nichtleitendem geei

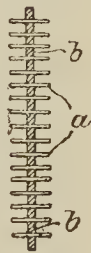
, wie z. B. Asphalt, Pech, Celluloid, Paraffin o. dgl. wasserdicht zu einer Platte angeleimt bez. gekittet oder auf einer Unterlagsplatte büstenartig verbunden. Es hält so eine Elektrodenplatte, deren einzelne, sie zusammensetzende Kohlenstücke in der Regel ganz oder zum grössten Theile oberflächlich von einander isolirt sind. Bei der so hergestellten Elektrodenplatten werden, nachdem alle nichtleitenden Theile durch Einreiben von Graphitpulver auf einer Seite leitend gemacht worden sind, auch die Platten mit einem Metallüberzuge versehen.

Am besten geeignet ist Platin. Nach Heräus (J. 1896) werden zwei oder mehrere Platten aus leitendem Material, welche mit Platinblech gut anschliessend überzogen sind, so dass solche bereits als Elektroden verwendet worden sind, oben durch leitende oder nichtleitende Stege mit einander verbunden, dann wird der Zwischenraum zwischen den Platten soweit sie in das elektrolytische Bad eintauchen, durch ein dünnes Platinblech überzogen. Bei diesem Platinblech kommen naturgemäss beide Seiten als elektrolytisch wirksam zur Wirkung, während die Füllung der durch das Blech mit einander verbundenen Röhren für die zweckmässige Zuleitung viel grösserer Strommengen sorgt, so dass das Platinblech allein, ohne Schaden zu leiden, zuzuleiten im Stande wäre. Die Röhren müssen vor oder nach dem Einführen der Füllung unten sorgfältig mit Platin überzogen werden, damit die elektrolytische Flüssigkeit nicht in das Innere der Röhren gelangen kann.

Um an Platin zu sparen, wird nach Schering (J. 1895) Platinpulver mit 5 Proc. Wismuthnitrat gemischt auf eine Steingutplatte eingebrannt.

Ellner (J. 1896) empfiehlt Elektroden aus Platindrähten. Seine doppelten Elektroden bestehen aus Drähten, Streifen oder Bändern aus Platin, welche eine undurchlässige Wand oder Platte aus nichtleitendem Stoffe so durchdringen, dass die Spitzen oder Kanten frei vorstehen. Als Elektroden können kurze Platinstücke *a* (Fig. 450) angewendet werden, welche eine als Träger dienende Scheidewand *b* aus nichtleitendem Material durchdringen, so dass ihre Enden an beiden Seiten der Scheidewand frei vorstehen. Die Wand *b* kann in Form einer Platte hergestellt sein und bildet mit den durchgesteckten Platindrähten eine Spitzenelektrode. Dadurch tritt die Spitzen- oder Kantenwirkung der Elektrode auf beiden Seiten der Scheidewand bez. der Scheidewand auf. Derartige Elektroden gestatten in Folge der auftretenden Spitzen- oder Kantenwirkung das Arbeiten mit einer bisher ganz unerreichbaren Stromdichte, es lässt sich mit sehr geringen Platinmengen ein sehr grosser Erfolg erzielen und die elektrolytischen Apparate werden bedeutend kleiner (Fig. 450).

Fig. 450.



Die Spitzen- oder Kantenelektroden bestehen aus einem in Form einer Platte (Fig. 451 S. 532) erzeugten Dielektricum, z. B. Glas, Porzellan, Ebonit, Celluloid, welches in ein aus Platindrähten bestehendes Netz *a* gesteckt ist, dessen Maschenweite je nach dem Elektrodenabstand 3 bis 8 mm beträgt. — An Stelle eines Netzes, Geflechtes oder Gewebes von Drähten kann auch ein einziger langer Platinband (Fig. 452) angewendet werden, welcher um das Dielektricum mehrfach herumgewickelt ist, so dass die einzelnen Windungen je nach der Entfernung von der zunächst zu bestrahlenden Elektrode einen gegenseitigen Abstand von 3 bis 5 mm haben. — Derartige Elektroden wirken wie eine volle Platinplatte, so dass durch ihre Verwendung eine grosse Menge dieses theueren Metalls erspart wird; sie ermöglichen auch die Ausführung von Processen, die mit keiner der bekannten Elektroden durchgeführt werden könnten. Zu der praktischen Verwendung derartiger Elektroden in einem elektrolytischen Apparate wird beispielsweise bei der in Fig. 452 gezeigten Elektrode

die Platte *b*, um welche der Draht *a* in Windungen von entsprechendem Abstand gelegt ist, in die Nuthen von Leisten oder Seitentheilen *d* aus Glas, Porzellan, percha, Kautschuk, Celluloid u. dgl. eingeschoben, welche einerseits den zwischen zwei Elektroden bestimmen und constant erhalten, andererseits den zwei Elektroden befindlichen Theil des Elektrolyten von jenen zwischen zwei solchen Elektroden getrennt halten und dadurch Stromverluste durch Nebenhintanhaltungen. — Die Fig. 453 u. 454 veranschaulichen einen elektrolytischen mit solchen doppelpoligen Elektroden. Die Seitentheile *d* der parallel neben

Fig. 451.

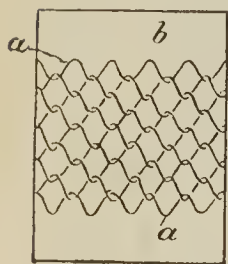


Fig. 452.

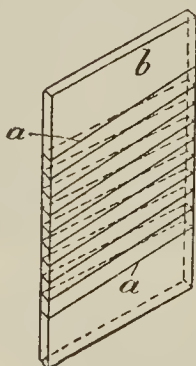


Fig. 453.

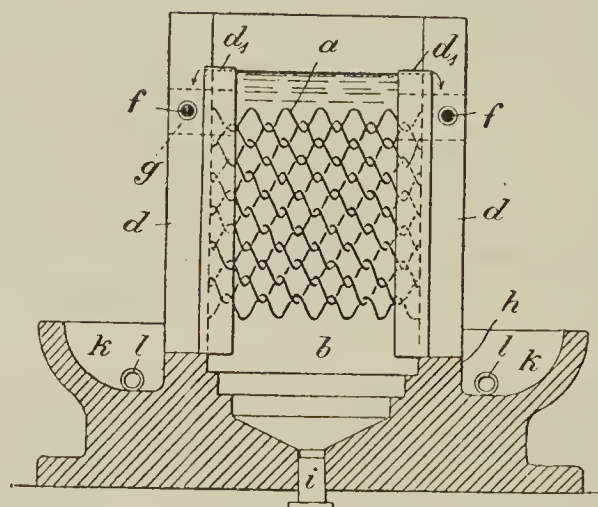
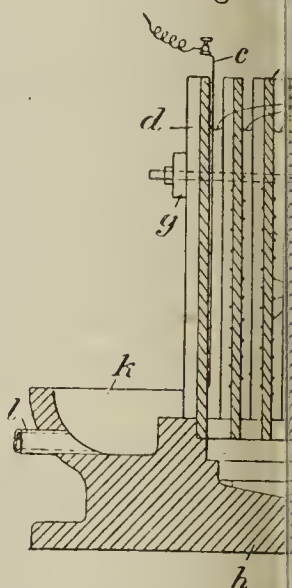


Fig. 454.



gestellten Elektroden werden durch Zugstangen *f* aus Ebonit, welche durch co- dirende Bohrungen dieser Seitentheile und durch über die Endplatten geleg- stücke *g* hindurchgehen, zusammengehalten und fest zusammengeschraubt. Der hergestellte Elektrodenblock wird in eine Wanne *h* eingestellt, welche im Bo- einem Einlaufrohr *i* für den Elektrolyten und seitlich mit Rinnen *k* und Ablauf- versehen ist. Die Endplatten sind durch die Klemmen *c* mit den Poldräh- Stromquelle verbunden. Der eintretende Elektrolyt steigt zwischen den Ele- platten in von einander getrennten Schichten auf, wird durch die Wirkung c- liegenden Drahtlängen elektrolysiert und fließt über die zu diesem Zweck bei *d*₁ Seite der Platten kürzer gehaltenen und rinnenartig geformten Seitentheile *d* l- die Rinnen *k* der Wanne, aus welcher er durch die Rohre *l* abläuft.

Zur Verminderung der Polarisierung bei der Elektrolyse em- Hessel (J. 1896) Kathoden aus lothrecht stehenden dünnen Drähten bei gleich- Circulation des Elektrolyten in der Weise, dass die an den Kathoden sich anse- Wasserstoffbläschen, welche schon an sich an den dünnen Drähten schwer- bleiben, durch den kreisenden Elektrolyten sofort nach ihrer Bildung weggeführt v-

Diaphragmen. Ein Diaphragma für die Elektrolyse wässriger Lösungen- widerstandsfähig gegenüber den Elektrolyten sein, dabei undurchlässig für den E- lyten, durchlässig aber für den Strom, d. i. für die nothwendigerweise mit dem- transportirten Ionen.

Kellner (J. 1895) empfiehlt Diaphragmen aus Seife, Riekman (J. Albumin, welches aber sehr wenig haltbar ist (J. 1893, 411).

Pergamentpapier wird bald zerstört. Enthält aber die Anodenflüs- ausser dem Chlorkalium von vornherein schon einen gewissen Procentsatz, z. B. 2 Proc. Chlorcalcium oder Chlormagnesium u. s. w., so zeigt sich schon nach K-

haftender, gleichmässiger Belag auf dem Pergament, welcher aus Kalk bez. und gleichzeitig Chloriden besteht. Ist der Belag stark genug geworden, so beschränkt man die Zufuhr des frischen Kalkes zur Anodenlauge in anderer Weise, z. B. um etwa 20 Proc., so dass sie fähig ist, noch weitere Mengen an, und von da an behält der Belag ungefähr seine Stärke. Gleichzeitig gleichmässige Beschaffenheit des Pergaments dafür, dass der Belag völlig ssgig über die ganze Fläche sich verbreitet, d. h. auf der Unterlage des leicht ren Pergaments hat sich ein widerstandsfähiges neues Diaphragma gebildet. 350.)

liani (J. 1895, 344) empfiehlt für Pergamentpapier, Asbestpappe u. dgl. e Diaphragmenkasten.

pfner (J. 1892) will Gewebe, Filz u. dgl. mit Collodium überziehen.

Steffahny (J. 1896) lässt sich eine gleichmässige Nitrirung und grosse eit dadurch erzielen, dass zuerst die einzelnen für das Gewebe bestimmten Be- le, wie Fäden, Bänder, Schnüre aus Baumwolle oder anderen Pflanzenstoffen, nitriert und dann erst zu noch vergrösserter Haltbarkeit unter Mitbenutzung von n mineralischen Stoffen, wie Asbestschnur oder Glas, zu dem Gewebe vereinigt

Riekman (J. 1893) löst man Leim oder Hausenblase in möglichst wenig mischt mit etwa 15 bis 20 Proc. Kaliumbichromat (auf Leim bezogen), welches Wasser gelöst wird, verrührt dann Asbest damit, formt aus dem Gemisch der Platten, trocknet diese und setzt sie schliesslich kräftiger Belichtung durch e aus. Oder man trägt den mit Bichromat behandelten Leim auf Asbestpapier lässt gut einziehen. Anstatt die Gebilde zu belichten, kann man sie auch a Bad aus unterschwefligsaurem Natron ziehen. — Später empfiehlt er Asbest (J. 1895).

eren (J. 1896) empfiehlt ein Diaphragma aus Hartgummifilz. — Das gma von Wiernik (J. 1894) besteht aus mehreren Lagen Asbestgewebe. — eaves & Bird wollen Drahtgaze mit einem Gemisch von Asbest, gelöschtem d Wasserglas überziehen. Man breitet breiförmigen Asbest auf der einen Seite hlässigen, zweckmässig aus Metalldrahtnetz bestehenden Elektrode aus und ann erhärten (J. 1896).

aney (J. 1894) will losen Asbest verwenden. Parker will Flussspath n, zu Flussspathwolle verarbeiten und daraus filzähnliche Massen herstellen e).

gewöhnlichen Thonzellen halten wenig; wesentlich besser ist nach ermann (J. 1894) die Pukall'sche Masse (J. 1893, 1189).

ure (J. 1893) will poröses Mauerwerk verwenden, die Est-Gesellschaft aus Kalkstein (J. 1895).

xton (J. 1898) vermengt 3 Vol. Portlandcement mit 2 Th. Gyps, Kalk, Asche u. s. w., und mit 2 Th. Seesand. Das Gemisch wird mit Wasser zu ste angerührt und in Platten ausgewalzt. — Haltbar sollen ferner Cement- n sein.

pfner (J. 1897) empfiehlt feingelochte Glimmerplatten.

arling und Harrison (J. 1898) verwenden ein cylindrisches Gehäuse A 5 S. 534) aus Eisenblech, welches, wie bei α angedeutet, gelocht und an einem Boden B befestigt ist. In diesem Gehäuse befindet sich ein kleineres Gehäuse, lich gelocht ist, wie bei α' angedeutet, und an einem entsprechenden Boden B' t ist. Man schmilzt Magnesia in einem elektrischen Ofen, wodurch sie eine Beschaffenheit, ähnlich jener eines fast klaren Glases annimmt. Diese Magnesia

wird dann so weit zermahlen oder zerkleinert, dass sie noch durch eine 20 aber nicht mehr durch eine 30maschige Gaze hindurchgeht. Der Zwischenraum zwischen den Cylindern A und A' wird dann gleichmässig mit diesem körnigen Material ausgefüllt, wie bei C angedeutet, und zwar bis nahe zum oberen Rande a des Cylinders A , und über diesem Material wird eine Schicht D von Cement oder Kitt angebracht, um das körnige Material an seiner Stelle zu halten.

Fig. 455.

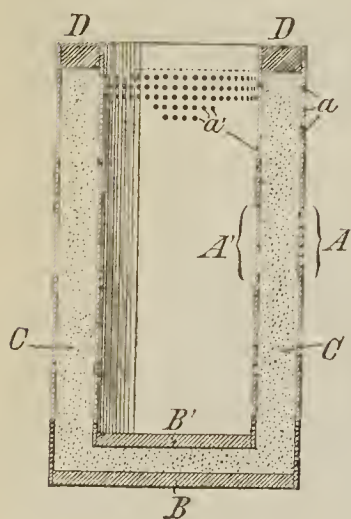
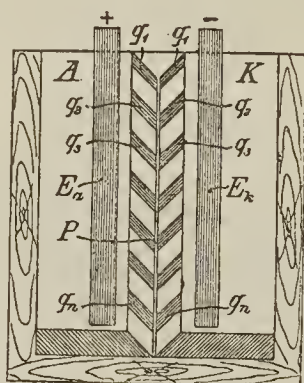


Fig. 456.



Diaphragmen auf einer oder auch auf beiden Seiten mit jalousieartigen Streifen (Fig. 456), welche aus dichtem, nicht osmotischen Material bestehen, ausgerüstet. Die Streifen der Jalousien sind schräg nach oben angeordnet, so dass der tiefste Punkt eines Jalousiestreifens nicht höher liegt als der höchste Punkt des nächsten darunter liegenden Streifens. — Die Wirkung dieser Einrichtung beruht wesentlich darauf, dass die Asbestplatte durch die an ihr angebrachten Jalousien gegen die sich bildenden gasförmigen Zersetzungsproducte geschützt wird, indem die sich bei der Elektrolyse bildenden Gasblasen durch die undurchlässigen Jalousien gezwungen werden, nach oben zu steigen, und dass sonach ein verhältnissmässig dünnes, geringen Leitungswiderstand bietendes, osmotisches Diaphragma doch eine ausreichende Trennung der Zersetzungsproducte ermöglicht. — Fig. 456 zeigt einen Apparat mit beschriebener Einrichtung mit zwei doppelseitig angebrachten Jalousiestreifen. A ist die Anoden-, K die Kathodenkammer, P die Asbestplatte, $q_1 q_2 \dots q_n$ sind die schräg nach oben gerichteten Jalousiestreifen.

Ein Diaphragma, welches allen Anforderungen genügt, ist leider noch nicht bekannt.

Elektrolyse mit Verwendung von Diaphragmen. Auf die verschiedenen Vorschläge möge verwiesen werden ¹⁾.

Nach Caustic Soda and Chlorine Syndicate (J. 1892) ist die Kathodenwand a (Fig. 457) des Elektrolysirungsgefässes auch als Kathode und deren Endklemme c mit dem negativen Pol einer Dynamomaschine verbunden. Metallcylinder d bildet gleichzeitig die Anode, deren Endklemme e mit dem positiven Pol der betreffenden Elektrizitätsquelle in Verbindung ist. Die Anode d ist von der Kathode durch Schieferplatte f , welche auf den Boden des Gefässes gelegt ist, isolirt. In passender Entfernung ist zwischen der Anode d und der Kathode a eine poröse Zwischenwand g angeordnet, welche das Gefäss in einen Anoden- oder Chlorraum h und einen Kathoden- oder Natronraum i theilt. Das Diaphragma wird gebildet durch eine Reihe von V-förmigen Porzellantrögen j , welche mit Asbestfaser k oder gepulvertem Speckstein gefüllt sind. Diese Tröge sind in einander und über einander geordnet.

¹⁾ J. 1880, 306; 1882, 367; 1884, 1314; 1889, 429 u. 448; 1890, 497 u. 510; 1891, 1893, 408.

Diffusion des in dem Anodenraum h entwickelten Chlorgases in den Kathodenraum zu verhindern und die in den genannten Räumen freigesetzten Verbindungen vollständig von einander getrennt zu halten. Beide Räume h und i werden mit einer Lösung von Natriumchlorid gefüllt, welche man in dieselben von unten her durch in dem Boden angeordnete Rohre l und m

aus den entsprechenden Behältern o und p einfließen lässt. Die Flüssigkeit steigt schnell aufwärts und wird mittels des durch dieselbe hindurchgeführten elektrischen Stromes zersetzt; hierbei wird in dem Anodenraum h Chlor entwickelt und in dem Kathodenraum i Aetznatron gebildet.

Das Verfahren der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (J. 1894) besteht darin, dass die zu elektrolysirende Flüssigkeit zwischen den Elektroden zugeführt wird, und zwar so, dass dieselbe sich in einer Ebene, welche mindestens so gross ist als die Elektrodenfläche, nach rechts und links in zwei Ströme vertheilt und an den äusseren Seiten der Elektroden abgeführt wird. Die Fig. 458 zeigt eine solche Einrichtung. Bei derselben fliesst die Flüssigkeit

Fig. 457.

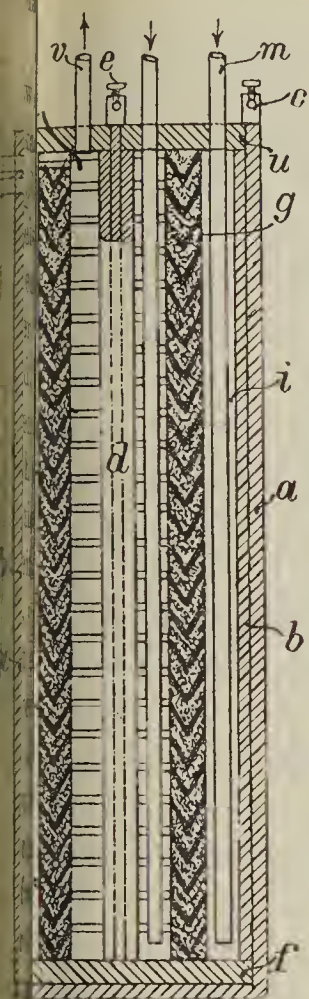


Fig. 458.

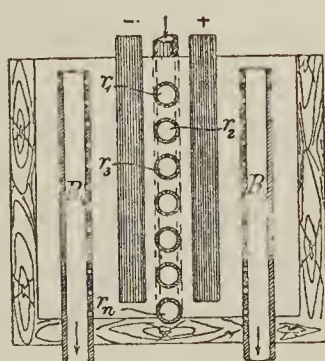
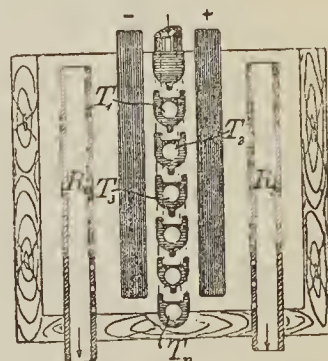


Fig. 459.



dem hochstehenden Behälter, also mit Druck, mittels zwischen den Elektroden recht über einander angeordneter Röhrchen $r_1 r_2 \dots r_n$, welche auf ihrer ganzen Länge oben mit nach rechts und links gerichteten Oeffnungen versehen sind, in die Abfuhrzelle. Die Abfuhrung der Flüssigkeit erfolgt mittels zweier an den äusseren Seiten der Elektroden senkrecht angeordneter Rohre R_1 und R_2 , welche auf ihrer ganzen Länge mit kleinen Löchern versehen sind. Die wegfließenden Flüssigkeiten laufen in zwei Behälter, aus welchen dieselben in das hochstehende Reservoir abgeleitet werden und wobei dieselben in den unteren Behältern auf ihre ursprüngliche Concentration gebracht werden. Die Fig. 459 zeigt eine Einrichtung, bei welcher die zu elektrolysirende Flüssigkeit mittels ausgehöhlter Tröge $T_1 T_2 \dots T_n$, welche auf ihrer ganzen Länge mit kleinen Löchern versehen sind, zugeführt wird. Peyrussou (J. 1896) will beide Elektroden schraubenförmig gestalten und über dieselben die Flüssigkeit leiten.

Craney (J. 1894 u. 1895) will Glocken verwenden, welche unten durch Sand und andere poröse Massen abgeschlossen sind, um die Wiedervereinigung von Chlor und Natrium zu verhüten. Andreoli (J. 1894) legt Gewicht auf geringe Flüssigkeits-

Bei allen diesen Verfahren erhält man an der Kathode eine Lösung, welche neben zersetztem Alkalichlorid etwa 10 Proc. Alkalihydrat enthält. Diese Kathodenlauge wird abgedampft, wobei das unzersetzte Chlorid ausfällt und ausgesogt wird, während die Alkalilauge meist auf festes Product weiter verarbeitet. Die Entfernung des

Kochsalzes gelingt auf diesem Weg in befriedigender Weise bis auf einen 2 bis 3 procentigen Gehalt in dem fertigen Producte ¹⁾. Die chemische Fabrik Griesheim liefert besonders auf diese Weise hergestelltes Aetzkali. Das an der Anode entwickelte Chlor dient meist zur Herstellung von Chlorkalk ²⁾. Marx (J. 1889) schlägt zur Trennung des gebildeten Alkalis von Kochsalz beim Elektrolysiren Kohle einzuleiten, um Bicarbonat zu fällen. Kellner (J. 1896) will die Kathodenflüssigkeit mit Feuergasen behandeln, damit Soda auskrystallisirt.

Nach Hargreaves und Bird (J. 1894) dient zur Gewinnung von Alkali eine Zelle, die ein poröses Diaphragma enthält, auf dessen einer Seite nebengeordnet mit derselben verbunden, die Kathode aus feinem Drahtgewebe oder gelochter Eisenblech befindet, während die Anode und die zu zersetzende Kochsalzlösung sich auf der anderen Seite des Diaphragmas befinden. Diejenige Abtheilung der Zelle, in der die Kathode untergebracht ist, enthält keine Flüssigkeit mit Ausnahme jener geringen Mengen, welche durch das Diaphragma dringen oder als Dampf, Sprühregen u. dgl. dem Zwecke eingeführt werden, um die an der Kathodenfläche haftenden Theile der Kathions (des Natrons oder der entstandenen Verbindung des letzteren) zu entfernen, wobei die hierdurch entstehende Lösung aus der betreffenden Zellenabtheilung entweder beständig oder nur von Zeit zu Zeit abgezogen wird. Soll Soda oder Bicarbonat hergestellt werden, so wird feuchte Kohlensäure eingeleitet.

Nach fernerem Angaben derselben (J. 1895 u. 1896) schliesst eine Endwand (Fig. 460) in Gemeinschaft mit einer an ihr angeordneten freiliegenden Anode eine Sammelkammer D^x ein; hierauf folgt ein Diaphragma A^1 , dann ein Zellenrahmen $e e^1 e^2 e^3$ und ein Diaphragma B^1 ; die von diesen beiden Diaphragmen und dem Rahmen eingeschlossene Zelle ist mit dem Elektrolyten F gefüllt. Auf das Diaphragma B^1 folgt eine freiliegende Kathode B , daran anschliessend ein Kathodenkammerrahmen C^1 und eine freiliegende Kathode B ; von diesen beiden Kathoden und dem Kathodenkammerrahmen wird eine Kathodensammelkammer D gebildet. Nunmehr folgt ein Diaphragma B^1 , ein Zellenrahmen $e e^1 e^2 e^3$, ein Diaphragma A^1 ; die hierdurch gebildete Zelle enthält ebenso wie die erste Zelle den Elektrolyten. Hieran schliesst sich eine freiliegende Anode A^x , ein Anodenkammerrahmen C^2 und eine freiliegende Anode A^x ; von diesen beiden Anoden und dem Anodenkammerrahmen wird eine Anodensammelkammer D^x umgrenzt. Nun kommt wieder ein Diaphragma A^1 , ein Zellenrahmen $e e^1 e^2 e^3$ u. s. w. Der Apparat endigt mit einer freiliegenden Anode A^x und einer zweiten Endwand C^4 , welche beide eine Sammelkammer einschliessen. Es ist zu bemerken, dass, sobald in dem mittleren Apparatentheil zwei freiliegende Anoden A^x mit zwei freiliegenden Kathoden B abwechseln, es unerheblich ist, ob die Elektroden an den Enden des Apparates Anoden A^x oder Kathoden B sind. Die Kathodensammelkammern D sind durch Auslässe d mit der Hauptableitung D^1 verbunden. Die in den Anodensammelkammern entwickelten flüchtigen Producte können durch eine Gasableitung K weggeführt werden. Die Zellen E sind mit Zuleitung E^1 für den Elektrolyten versehen. Flüssigkeit, welche von Condensation oder Filtration herkommt, wird aus der Anodensammelkammer durch die betreffenden Auslässe d^1 der entsprechenden Hauptableitung D^2 zugeführt. Die freiliegenden Elektroden können aus Drahtgewebe auch aus durchbrochener Kohle gefertigt sein. Letztere ist vorzuziehen, weil sie leicht auf der an dem Diaphragma anliegenden Seite sägeförmig (a , Fig. 461) geschnitten werden kann. Um solche Kohlenplatten gegen die betreffenden Diaphragmen gut anliegend zu halten, sind sie mit einem feinen Drahtnetz umgeben.

1) Nach Solvay (J. 1895) wird zur Abscheidung des Chlornatriums concentrirte Natronlauge zugesetzt.

2) Die von Häussermann (J. 1895) aufgestellte Kostenberechnung dürfte nicht mehr zutreffen.

bei nicht zu beschädigen, sind die entsprechenden Gehäusetheile mit passenden Aussparungen versehen, in welche die Kohlenplatten, möglichst dicht an das Diaphragma anliegend, eingelegt sind, so dass nur die Diaphragmen von den Rahmen umgeben werden und dem vollen Druck der zum Zusammenhalten der Gehäuse-

Fig. 460.

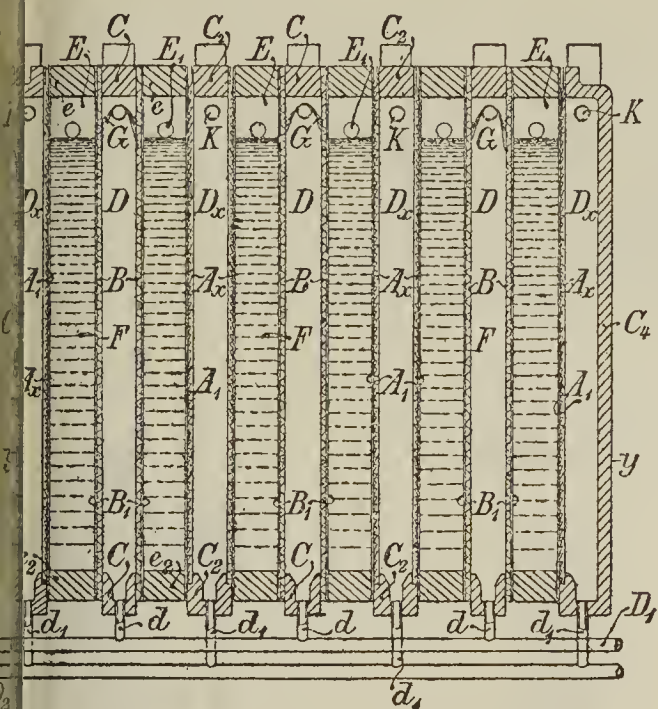
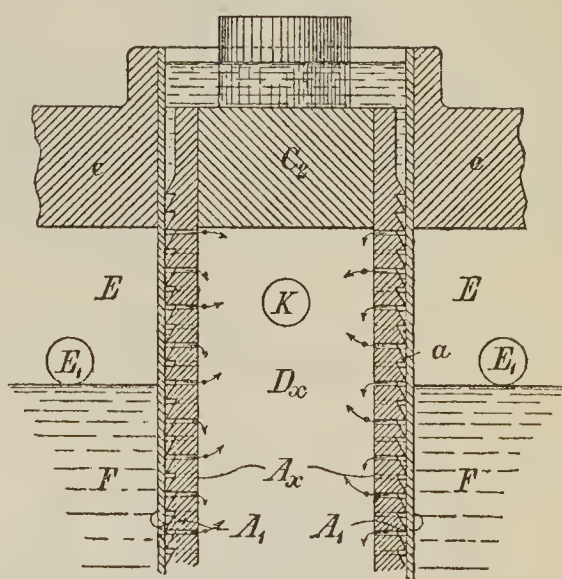


Fig. 461.



bestimmten Bolzen ausgesetzt sind. Zwischen der gezahnten durchbrochenen Platte und dem Diaphragma lässt man Wasser fließen, welches ununterbrochen teilweise in den zwischen beiden befindlichen oberen Zwischenraum eingeführt wird. Der elektrische Strom bleibt dadurch unbehindert bez. sein Durchgang wird nicht unterbrochen und das an dieser Anodenfläche erzeugte Product wird abgewaschen. Das kann, wie Fig. 461 in vergrössertem Maassstabe veranschaulicht, mit Hilfe eines durch die Zellenrahmen *e* gebildeten Troges, der die Kohlenelektroden oben zwischen der Kohlenelektrode *A*² und dem Diaphragma *A*¹ zugeführt werden. In diesen Fällen wird dieser Trog entbehrlich, sobald nämlich der Dampf die an der Kathode erforderliche Wassermenge liefert. Bei Anwendung von Wasser sickert dasselbe allmählich und langsam abwärts.

rgreaves (J. 1896) berichtet über die Ergebnisse eines 59tägigen Betriebes von 15 ander geschalteten Zellen. Die Diaphragmenfläche der einzelnen Zelle betrug 0,5 qm. In der Diaphragmenfläche kam eine Stromstärke von 20 Amp. An elektromotorischer Kraft zwischen 3 und 3,5 Volt verbraucht. Zwei mit Flantschen versehene Platten pressten die Diaphragmen als Seitenwände gegen den Zellenrahmen, so dass ein einigermaassen wasserdichter Raum entstand, welcher zur Aufnahme von Anoden diente. Ausserhalb dieses Raumes lag das Diaphragma durch ein starkes Kupferdrahtgewebe gestützt, welches auch als Kathode diente. Zwischen beiden Diaphragmen befand sich concentrirte Salzsoole; in die Kathodenräume wurde Wasserdampf und Kohlensäure eingeleitet, um das an den Kupferdrahtkathoden entstehende Kupferoxyd abzuspiülen und in Carbonat zu verwandeln. Die Alkalilösung floss ständig aus den Kathodenräumen ab. Den Kohlensäurebedarf lieferten die Abgase einer Gaskraftmaschine. Die in der Oeffnung im Anodenraume mit dem Chlor austretende geschwächte Salzsäure wurde in einer besonderen Kammer von Chlor befreit und floss dann wieder dem Soolebrunnen zu, um hier zur Elektrolyse zu werden. Das Chlor wurde auf Chlorkalk verarbeitet. — Das Durchschnittsergebn der 59tägigen Arbeitszeit war folgendes:

urchschnitts-Stromdichte auf 1 Quadratfuss (0,1 qm)	18,7 A.
urchschnitts-E. M. K. für 1 Zelle	3,4 V.
urchschnitts-Stromwirkungsgrad	80,3 Proc.
uf 100 Vol. als Soda erhaltenes Natrium blieben Kochsalz unzersetzt .	7,7 Vol.

Einiger Sorgfalt soll sich die Menge des in der entstandenen Soda enthaltenen Koch-
f 3 und weniger Molecüle auf 100 Mol. Alkali reduciren lassen. Das wirksame Chlor

im Chlorkalk betrug durchschnittlich 37,5 Proc., stieg aber in einigen Fällen auf 39 Proc. aus den Elektrolysirgefässen erhaltene Chlor enthielt 97,5 bis 98,5 Proc. Cl. — 2000 elektrische Pferdestärken sollen täglich 17 050 t Kochsalz zersetzen und daraus 26 025 t 37proc. Cl. und 15 075 t 58grädige Soda liefern.

Nach fernerer Mittheilungen (J. 1898) soll das Verfahren von der General Electrolytic Parent Comp. zu Farnworth (England) in grösserem Maassstab ausgeführt nachdem sich eine kleine Versuchsanlage gut bewährt hat. Als Anoden werden gewöhnlich Kohlenelektroden, als Kathoden kupferne Drahtgewebe *C* (Fig. 462) mit grosser Oberfläche benutzt. In inniger Berührung mit den letzteren befinden sich Diaphragmen; dieselben sind ungefähr 6 mm dick, aus Asbestfaser gefertigt, einer Silicadmischung zu festen Platten geformt, welche wohl die Osmose gestattet, aber ein Durchfiltriren der Flüssigkeit verhindern. Die Fig. 462 u. 463 zeigen Längsschnitt und einen Querschnitt der Zelle. Elektrolysirt wird Salzlösung.

Fig. 462.

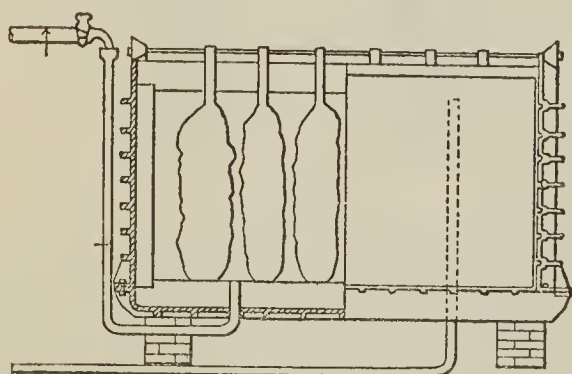


Fig. 463.

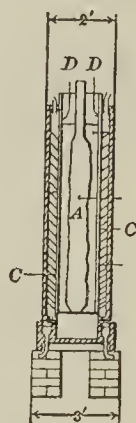
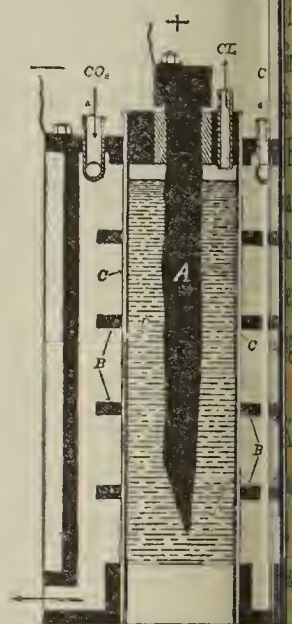


Fig. 464.



in die Anodenkammer gepumpt wird und dieselbe oben wieder verlässt. Das Natrium trifft in der Kathodenkammer einen Dampfstrom und rieselt als Aetznatronlösung ab. Bei gleichzeitiger Verwendung von Kohlensäure (Fig. 464) oben als Sodalösung her. Das Chlor (CL) wird zu den Kalkkammern geleitet. Aus der Sodalösung wird krystallisirte Soda gewonnen. Die bisherige Zelle, welche 10 qm Diaphragmen Kathodenoberfläche hatte, zersetzte im Mittel 106 k Salz in 24 Stunden und lieferte daraus 177 k Bleichkalk mit 37 Proc. wirksamem Chlor und 280 k krystallisirte Soda. Der benutzte Strom hatte 3,9 Volt Spannung und 2300 Ampere Stromstärke. Die Spannung an der Dynamomaschine war 4,7 Volt. Es wurden 14,5 elektrische Pf. gebraucht, welche nach den gewöhnlichen Preisen 7 Mk. kosten würden. Die Stromausbeute soll 97 Proc. der theoretischen betragen. Die Kosten für 2 Diaphragmen von 3 m Länge, 1,5 m Höhe sollen 10,5 Mk. betragen. Es wird auf monatliche Erneuerung gerechnet, doch waren mitunter Diaphragmen Monate brauchbar. Die Gesellschaft beabsichtigt, jährlich in 250 Zellen 120 t Bleichkalk, 3700 t calcinirte, 8000 t krystallisirte Soda und 700 t Aetznatron zu erzeugen. — Die Soda soll 97,7 Proc. Natriumcarbonat, 1,02 Chlornatrium, 0,76 Natriumsulfat, 0,52 Natriumsulfit enthalten. (Die Schwefelverbindungen kommen von der Carbonisirung benutzten Gas aus der Gaskraftmaschine.) Die 250 Zellen würden einen Raum von 3500 qm einnehmen.

Nach Hulin (J. 1895 u. 1898) dient die Kathode als poröse Gefässwand, ihr abgeschiedene Aetznatron diffundirt nach aussen und wird durch Wasser

entfernt, so dass es sich im Bade nicht anreichern kann. Es sollen hierbei die Verunreinigungen des Alkalis durch Chloride, der Verlust an wirksamem Chlor und die Zersetzung durch secundäre Reactionen und der Verlust an Energie durch Wasserelektrolyse vermieden werden. Hulin arbeitet bei Versuchen in grösserem Maassstabe mit Spannungen von 4,3 Volt und Strömen von 4 Amp./qdm Stromdichte. Die Anoden sind aus Kohle. Das Material der „Kathodenfilter“ und die Art ihrer Darstellung wird nicht näher beschrieben. Die Stromausbeute an Aetznatron und Chlor beträgt durchschnittlich 82 bis 85 Proc. der theoretischen. Man erhält Laugen mit etwa 13 Proc. Natriumhydroxyd. Das Kochsalz wird beim Eindampfen zum grössten Theil abgeschieden. Nach Le Sueur (J. 1898) erhält man Natriumhydrat und Chlor durch Elektrolyse von Chlornatrium, wobei als Kraftquelle billige Wasserkräfte (Rumford-Fälle) benutzt werden. Die erste in der Praxis gebrauchte Zelle (Fig. 465) bestand aus einer Kammer aus Steingut, später Schiefer, welche durch ein Diaphragma aus Asbest getrennt war. Die Kathode wurde von einem eisernen Drahtnetz gebildet, auf dem das Diaphragma ruhte. Die Anode bildete in Blei gefasste Kohle. Das Ganze stand in einem eisernen, Salzsoole enthaltenden Bottich. Eine solche Zelle gebrauchte eine elektromotorische Kraft von 4 Volt. —

Hauptschwierigkeiten des Verfahrens lagen darin, das Natriumhydrat im Anodenraum zurückzuhalten, da die Asbest-Diaphragmen die Diffusion nicht vollständig verhindern. Lässt man die Flüssigkeit im Anodenraum höher stehen als im Kathodenraum, so wird dadurch die Diffusion des Natriumhydrates vermindert. Hält man ferner durch Zusatz von Salzsäure die Flüssigkeit an der Anode sauer, so wird die Bildung von Natriumchlorit vermieden. Das Natriumchlorid aus der Salzsäure wird durch Chlor des Salzes abgeschieden. Die jetzt gebräuchliche Zelle (Fig. 466) befindet sich in einem eisernen, 2,8 m langen und 1,45 m tiefen Bottich.

Die Zelle ist aus Schieferplatten gebaut, welche durch einen Balkenrahmen gehalten sind. Ein Verputz aus Cement dichtet die Fugen und schützt das Holz. Ein Balken theilt die Zelle in zwei Theile. Er bildet eine Brücke, an der die Draht-Kathode und das Diaphragma hängen. Beide sind geknickt, um die Gasblasen leichter entweichen zu lassen. Die Kathode ist mit dem eisernen Rahmen verbunden, der gleichzeitig zur Stromleitung dient. Durch Glasröhren, welche in die Decke der Zelle stecken, werden die Anodendrähte eingeführt, welche aus Iridium-Platin-Legirung bestehen. Jede Zelle hat etwa 60 Anodendrähte. Die Gesamtkosten für die Erneuerung des Platins, einschliesslich der Arbeit, betragen die Hälfte der Kosten der Kohle allein, die früher angewandt wurde. — Die Electro-Chemical Company in Rumford-Falls lässt durch jede solche Zelle Strom von 1000 Amp. mit einer Spannung von 6,5 Volt hindurchgehen; jedoch ist die hohe Spannung kein Erforderniss für den Process. Da die Eisenkathode sich in Natronlauge befindet, wird sie so gut wie nicht angegriffen. Es brauchen

Fig. 465.

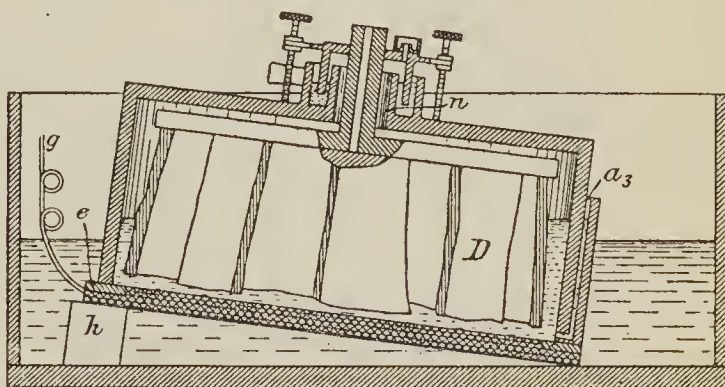
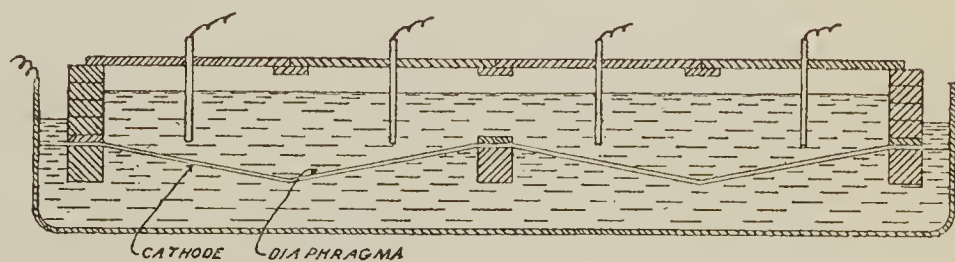


Fig. 466.



nur etwa alle 7 Wochen die Diaphragmen erneuert zu werden. — Die Zellenreihen von 22 Stück geordnet; je 3 Reihen werden mit 2 Dynamos getrieben. Der entwickelte Wasserstoff wird zum Theil benutzt zur Bearbeitung des Platins. Chlor wird in Bleikammern von Kalk aufgenommen. Die alkalischen Laugen werden im Vacuum eingedampft und das auskrystallisirte, unzersetzte Salz durch Centrifugieren entfernt. Das so erhaltene rohe Natriumhydrat enthält 74 Proc. Na_2O . Die Durchschnittsausbeute an Chlor beträgt 90 Proc., die wöchentliche 87 Proc., der Anodenraum nicht constant sauer gehalten werden kann.

Für ein Werk zur täglichen Erzeugung von 90 hk Bleichkalk und von 3150 k centrirtem Aetznatron sollen die Kosten (die für Kraft und Dampf nicht einbegriffen) 252 Mk. betragen.

Tägliche Ausgaben:

Salz, 5850 k	68,2 Mk.
Kalk, 4530 k	105,0
Salzsäure, 900 k	84,0
Kohle (zum Eindampfen und zur Erzeugung von 250 Pf. des gesammten Kraftverbrauches) 7 t zu 12,60 Mk.	88,2
Arbeitslohn, 45 Mann zu durchschnittlich 6,72 Mk.	302,4
Geschäftsführung, Buchführung	31,5
Verpackung	63,0
Öel, Verluste u. dgl.	42,0
Steuern, Versicherungen	21,0
Reparaturen, Abschreibungen	105,0
Verschiedenes	21,0
Kraft (1000 Pf., die jährliche elektr. Pf. zu 50,40 Mk. gerechnet)	138,6

Tägliche Gesamtausgaben 1069,9 Mk.

Tägliche Leistungsfähigkeit:

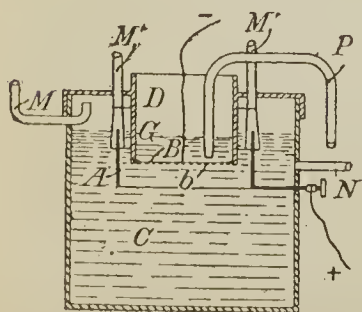
9000 k Bleichkalk, k zu 0,14 Mk.	1260,0 Mk.
3150 k Aetznatron, k zu 0,14 Mk.	441,0
	1701,0 Mk.
Davon ab für Transport u. dgl.	231,0

Tägliche Bruttoeinnahme 1470,0 Mk.

Die Apparate zur Elektrolyse von Chloralkalien mittels Quecksilberkathode haben meist das gemeinsam, dass durch das Quecksilber der Kathode das freiwerdende Alkalimetall aufgenommen wird, das so erhaltene Amalgam aus der Zersetzungszelle in Alkalihydrat und Quecksilber zerlegt wird, welches wieder zurückgeführt wird. Diaphragmen sind nicht vorhanden. Atkins (J. 1895) wollte über die Kathode ununterbrochen Quecksilber fließen lassen. Sinding-Larsson (J. 1895 u. 1896) das gebildete Quecksilberamalgam durch eine drehbare Trommel mit Wasser in Berührung bringen. Störmer (J. 1897), Koch (J. 1897), (1898), Brunel (J. 1898) und Rhodin (J. 1899) lassen das Quecksilber in geschlossener Weise kreisen.

Hermite (J. 1893) will eine Schicht Quecksilber auf der Salzlösung fließen lassen (?). Vautin (J. 1894) empfiehlt eine Kathode aus Quecksilber, welches

Fig. 467.

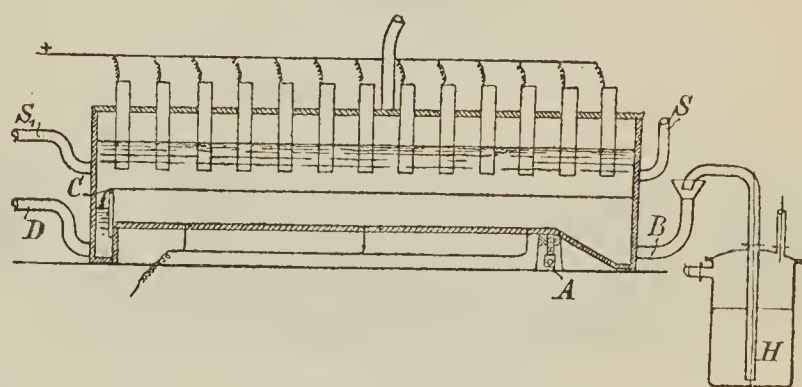


Ausnutzung seiner das Durchfließen durch sehr kleine Oeffnungen verhindernden Cohäsion in dünner Schicht von einem Netze Sieb getragen wird, um eine unmittelbare Berührung zwischen der Quecksilberkathode und dem Elektrolyten zu erzielen. Fig. 467 bezeichnet A die Anode, B die Quecksilberkathode, C den Elektrolyt (Chlornatriumlösung). Die Quecksilberkathode wird von dem Boden der Kammer D durch ein Sieb b getragen. Der Elektrolyt ist von der Kammer D durch eine Membran D ständig abgeschlossen. Oberhalb der Quecksilberkathode

die Kammer *D* in der Regel mit Wasser oder einer anderen geeigneten Flüssigkeit gefüllt. Das an der Quecksilberkathode abgeschiedene Natrium sammelt sich als Natriumamalgam oder wird, wenn die Quecksilberkathode mit Wasser in Berührung ist, in Aetznatron übergeführt. Man erhält dieses dann gesondert von den Elektrolyten, so dass jeder Zwischenprocess zum Zwecke der Abtrennung verwendet werden soll (?).

Nach Solvay & Cp. (J. 1899) braucht man nur die obere Schicht des Quecksilbers zu erneuern, da sich das Amalgam wegen seiner geringeren Schwere an der Kathode hält. Man richtet demnach den Apparat (Fig. 468)

Fig. 468.



so, dass die Quecksilberoberfläche in vollkommen wagrechte Lage eintritt und lässt das Amalgam am Ende des Apparates durch einen in unterer Höhe des Quecksilberspiegels angeordneten Ueberlauf *C* und Rohr *D* abfließen. Der Wiedereintritt des regenerierten Quecksilbers erfolgt am anderen Ende des Apparates vom Hahnkopf *H* aus durch Rohr *B*. Die Salzlösung wird durch Rohre *S S1* zu- und abgeführt. Der zur Regenerierung des Quecksilbers dienende Apparat, in welchem das Amalgam als Anode wirkt, kann nach dem gleichen Princip wie der Elektrolysator oder ohne methodische Circulation der Flüssigkeiten eingerichtet werden.

Nach fernerem Angaben von Solvay setzt sich die im elektrolytischen Apparat befindliche Flüssigkeit zusammen aus zwei Schichten: im unteren, d. i. dem mit dem Quecksilber in Berührung stehenden Theil, bildet sie eine mit Salz gesättigte bez. chlorgesättigte, folglich auf dem Dichtigkeitsmaximum befindliche Schicht; auf dieser liegt eine an Salz viel ärmere und daher entsprechend weniger dichte Schicht. In beiden Schichten befinden sich die Anoden. Bei der Elektrolyse von Chloralkalien vermittels der Quecksilberkathode lassen sich diese beiden verschieden dichten Schichten leicht aufrechterhalten, weil das Verfahren keine Gasentwicklung am Quecksilber bedingt. Die obere dichte Schicht erbringt die wohlthätigen Wirkungen eines Diaphragmas ohne Nachteile. Da sie mit dem Quecksilber beständig in Berührung bleibt und sich mit der die Anode umgebenden chlorgesättigten Flüssigkeit mischt, so verbleibt sie chlorefrei; die Rückbildung von Alkalichlorid an der Kathode bleibt in Folge ausgeschlossen, und es kann die volle Nutzleistung des Stromes erreicht werden. Es folgt, dass die Grenzlinie der beiden Flüssigkeitsschichten zwischen Anode und Kathode sich befinden muss, z. B. im halben Abstände. In Folge der elektrolytischen Action herrscht in beiden Schichten eine auf Verminderung ihres Salzgehaltes gerichtete Bewegung. z. Man muss sie also auf ihrem Sättigungsgrade künstlich erhalten. Das beste Verfahren hierzu besteht darin, dass man die Flüssigkeit beider Schichten ununterbrochen, jede für sich am einen Ende des Apparates abfließen, sich wieder mit Salz anreichern und darnach am anderen Ende des Apparates wieder in diesen eintreten lässt. Die Bewegung der betreffenden Schicht wird dabei so geregelt, dass der geeignete Dichtungsunterschied zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten gewahrt bleibt. — In der Fig. 469 (S. 542) bezeichnet *E* das Elektrolysirgefäß, *A* die Anoden, *K* die Quecksilberkathode, *S* die concentrirte, *S1* die schwächere und *S2* die chlorgesättigte schwache Salzlösung.

In Fig. 469 sind zwischen den Stirnwänden des Gefäßes *E* und der benachbarten Anode je zwei Schützen *V* und *V1* im Abstand hinter einander angeordnet. Die inneren Schützen *V1* tauchen bis unter die Ebene der Anoden ein und die äusseren *V*

bis unter die inneren. Die Räume zwischen den Schützen V und den Stirnwänden des Gefässes sind durch eine Rohrleitung R verbunden, in welche am einen Ende eine Pumpe P , am anderen Ende ein mit Salz beschickter Behälter B eingeschaltet ist. In ähnlicher Weise sind die Räume zwischen den Schützenpaaren in einem Niveau in Verbindung, wie durch die Mündungen R_1 angezeigt. Die Schützen V bewahren somit den Flüssigkeitsinhalt des Gefässes E in drei Schichten S , S_1 und S_2 , von denen die Schichten S und S_1 sich in beständiger Circulation befinden und sich dabei ausserhalb des Gefässes wieder aufsalzen, und zwar unter solcher Regelung der Salzzufuhr, dass

Fig. 469.

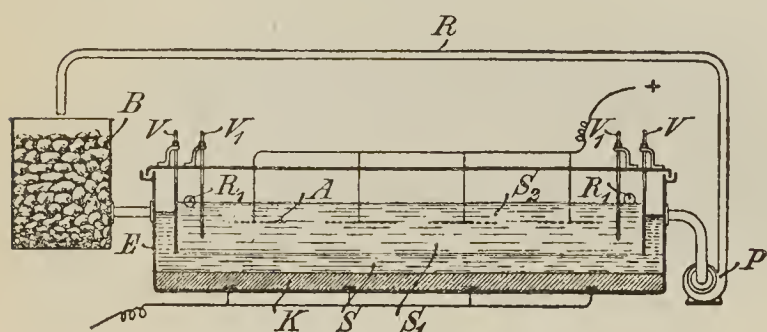
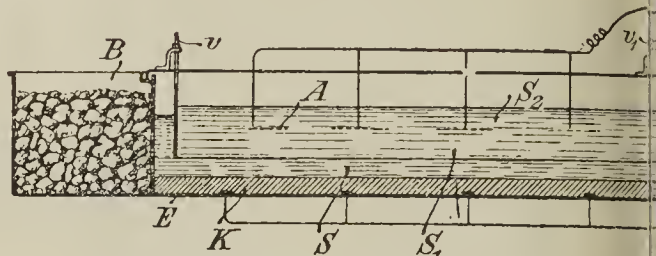


Fig. 470.



grössere Dichte erhält und behält als S_1 . Die Schicht S_2 verbleibt in Ruhe und kann auch von der Circulation der Schicht S_1 absehen und deren Aufsalzung durch Diffusion aus der Schicht S stattfinden lassen. — Bei der Anordnung Fig. 470 ist der Circulation überhaupt abgesehen. Am linken Ende steht das Gefäss E durch eine Anzahl Oeffnungen in Verbindung mit einem grösseren Salzbehälter B und am rechten Ende in höherem Niveau mit einem kleineren Salzbehälter B_1 durch eine Oeffnung, welche mittels Schiebers v_1 regulirbar ist. Vor den Oeffnungen des Behälters B_1 ist in einem Abstände eine Schütze v in das Gefäss E bis unterhalb der Ebene der Oeffnung des Behälters B_1 ein. In Folge dieser Einrichtung erhält sich auf dem Quecksilber selbstthätig eine Schicht S , welche im Verhältniss der stärkeren Salzaufnahme aus dem Behälter B concentrirter ist als die Schicht S_1 .

Castner (J. 1894) will aus der Chlornatriumlösung Natriumamalgam auf electrolytischem Wege unter Benutzung einer Quecksilberelektrode erzeugen und hierauf eine 2. Abtheilung bewegen, wo die Zerlegung des Amalgams bez. die Bildung von Aetzalkali in geeigneter Weise erfolgt. Um die Circulation des Quecksilberamalgams zu sichern, werden die electrolytischen Zellen so angeordnet, dass das regelmässige Zwischenräumen in Schwingung gesetzt oder geneigt werden können, so dass das Quecksilber bez. das Amalgam an dem Boden einer Abtheilung nach der Reihe nächsten Abtheilung fliesst, aus der es wieder zurücktritt, nachdem derselben einer geeigneten Einwirkung unterstand. Der Zweck kann dadurch erreicht werden, dass man das Bad gelenkig lagert oder unterstützt, und dass alsdann auf das Bad die erforderliche Kippbewegung übertragen wird. Fig. 471 und 472 zeigen einen electrolytischen Apparat A mit 3 Abtheilungen. Das hintere Ende desselben wird auf ein einstellbares Schneiden B getragen, durch welche der Höhenstand der Zelle eingestellt werden kann. Diese Schneiden sitzen auf Metallplatten C auf, welche wiederum auf den üblichen Tragewänden oder einem Gestell D vorgesehen werden. Das vordere Ende des Apparates ruht auf Excentern F , die auf einer Welle E sitzen. Die Excenter legen sich gegen die Metallplatte H oder unmittelbar gegen den Boden der Zelle. Da indessen die Zellen häufig aus Schiefer oder einem ähnlichen Material hergestellt werden, so wird sich eine metallische Anlagefläche häufig als zweckmässiger ergeben. Die Welle E wird in geeigneter Weise gelagert und angetrieben. Na

lung läuft sie in den Lagern *N*, und der Antrieb erfolgt durch eine Riemscheibe *K* an Riemen *L*. Die Umdrehungsgeschwindigkeit dieser Welle und die Gestalt der Center ändern sich nothwendigerweise und hängen von der Neigung, welche der

Fig. 471.

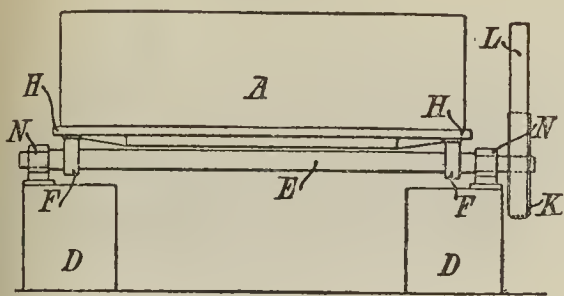
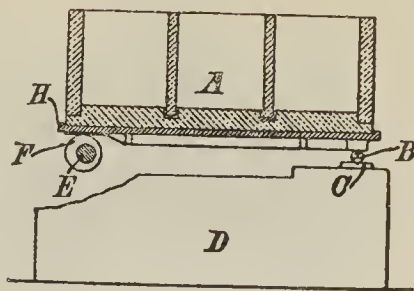


Fig. 472.



gegeben werden soll, sowie endlich von der Geschwindigkeit ab, mit welcher diese Bewegung zu wiederholen ist. — Bei Ausführung des Verfahrens dürfte bei einer Schicht des Quecksilbers oder Amalgams von etwa 3 mm die Hebe- und Senkbewegung des vorderen Endes der Zelle nur um etwa 3 mm über bez. unter die horizontale Ebene hinaus zu sein.

Castner verwendet später (J. 1896) Zellen, die hintereinander geschaltet und elektrisch durch flüssiges Metall verbunden sind; dieses wird in ständiger Bewegung erhalten, um das in der ersten Zelle (aus welcher Chlor als Gas entweicht) niedergeschlagene Alkalimetall in die zweite Zelle überzuführen, in welcher das durch das Quecksilber und Alkalimetall gebildete Amalgam zerlegt wird und in Gegenwart von Wasser das Alkalimetall unter Bildung von Wasserstoff abgibt. — Wenn es sich z. B. um die Herstellung von reinem Aetznatron aus Chlornatrium handelt, so muss ebensoviel Natrium in einer gewissen Zeit in der ersten Zelle gefällt werden, als in der zweiten Zelle in derselben Zeit frei wird, wenn kein Natrium in dem Quecksilber vorhanden ist, während sich dieses in der ersten Zelle befindet, eine Oxydation des Quecksilbers, d. h. schwer wiegende Verunreinigungen eintreten würden. Nun ist in der zweiten Zelle (Aetznatronzelle) die Wirksamkeit von 100 Proc.; in der ersten Zelle (Chloridzelle) dagegen ist es in Folge der ständigen Zersetzung des Wassers oder in Folge der Wiederverbindung eines Theiles des Natriums praktisch unmöglich, eine Wirksamkeit von 100 Proc. zu erzielen; deswegen zur Verhinderung der Oxydation des Quecksilbers wesentlich, dass mehr Natrium durch die erste als durch die zweite Zelle tritt. Dies lässt sich erreichen: man lässt den Strom eine Zeit lang nur durch die erste Zelle treten, bis eine gewisse Menge Natrium abgeschieden worden ist, worauf der Strom so lange durch beide Zellen geleitet wird, bis fast das ganze Natrium, welches sowohl während dieser Zeit in der ersten Zelle, wie vorher in dem Quecksilber niedergeschlagen worden, in der zweiten Zelle zerlegt gelangt ist; alsdann wird in derselben Weise fortgefahren. 2. Durch Verwendung von zwei Dynamos, deren gesammter Strom durch die erste Zelle geht, während ein Theil des Stromes durch die zweite Zelle geleitet wird. 3. Durch Anwendung eines Hauptstromkreises und Kurzschliessung eines Theiles desselben. Es ist zweckmäßig, den Strom so zu regeln, dass stets etwa 0,2 Proc. Natrium in dem Amalgam verbleiben. — Die elektromotorische Kraft, welche in der ersten Zelle zur Zersetzung des Chlornatriums in seine Elemente, Chlor und Natrium, erforderlich ist, beträgt etwa 3 Volt, während die in der zweiten Zelle durch die Zersetzung des Amalgams erzeugte elektromotorische Kraft theoretisch 0,7 Volt beträgt. Im praktischen Betrieb werden mit einem Strom von etwa 4 Volt und 450 Ampère gute Resultate erzielt, und der Unterschied in dem Strome, welcher durch die erste Zelle

geht, gegenüber dem die zweite Zelle durchfliessenden muss natürlich derart bez. geregelt werden, dass er der in der ersten Zelle erzielten Wirksamkeit entspricht. — Bei dem Apparat nach Fig. 473 und 474 ist die viereckige Zelle A durch durchlässige Scheidewand B in zwei Kammern bez. Abtheilungen A_1 A_2 getheilt.

Fig. 473.

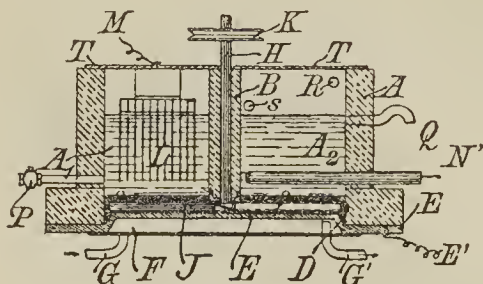
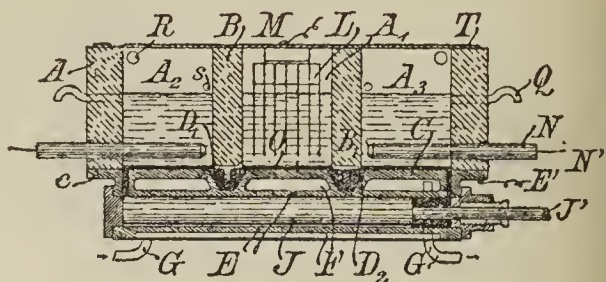


Fig. 474.



untere Theil der Zelle ist bei D rund ausgeführt und der Boden durch eine Platte E geschlossen, unter welcher ein hohler Raum oder Wassermantel F vorhanden ist, dem durch Rohre G G_1 Wasser oder ein anderes Kühlmittel zugeführt wird. Die elektrische Verbindung der Bodenplatte E ist mit E_1 bezeichnet. Durch die Scheidewand B geht eine Spindel H , welche unten mit radialen Schraubenblättern I und mit einer Antriebscheibe K ausgestattet ist. Die negativen Elektroden L sind zugespannt in der Kammer A_1 aufgehängt und an die Leitung M angeschlossen. Die positive Elektrode N tritt in die Kammer A_2 hinein und ist an die Leitung Q angeschlossen, die sich in zwei Arme N_2 N_3 theilt. Die Scheidewand B ist bei B_1 mit einem Metallschuh versehen, der indessen den Boden der Zelle nicht berührt. Mit O ist eine Schicht Quecksilber oder anderes flüssiges Metall oder eine ebensolche Legirung bezeichnet. Die Abtheilung A_1 ist mit einem mit Abschlussorgan P ausgestatteten Hahn versehen, während der Auslass für die Flüssigkeit aus der Abtheilung A_2 bei R und der für Gas mit R und der Einlass für die Flüssigkeit nach A_2 mit S bezeichnet. Beide Kammern oder Abtheilungen sind durch Glas- oder andere Platten T abgedeckt. — Nachdem die Zelle mit Quecksilber bis zum Stand O beschickt worden, bewirkt das Quecksilberschmelzen zusammen mit der Scheidewand B und dem Metallschuh, dass die Elektroden durch das Quecksilber unmittelbar amalgamirt werden, eine vollständige Trennung der aufzunehmenden Lösungen. Die Abtheilung A_1 wird mit Wasser oder einer verdünnten Lösung von Hydroxyd und A_2 mit einer gesättigten Kochsalzlösung gefüllt. Wenn das Rührwerk I langsam in Drehung versetzt und durch die Rohre G Wasser durch den Mantel F treten gelassen. Um nun Natrium in dem Quecksilber zu belassen, ist der Stromkreis dadurch zu schliessen, dass N_1 und E_1 an die entsprechenden Dynamoklemmen etwa eine Stunde lang angeschlossen werden, worauf diese Verbindung zu unterbrechen und der Strom von N_1 nach M etwa 9 Stunden lang treten zu lassen. Nach der zweiten Methode, wonach zwei Dynamos X zur Verwendung kommen, wie aus Fig. 475 ersichtlich, der erforderliche Zusatzstromkreis durch die Leitungen N_1 E_1 gebildet, während der Hauptstrom durch N_3 M geht. Wenn beispielsweise die Wirksamkeit der ersten Zelle 90 Proc. ist, dann ist $\frac{1}{10}$ des Stromes, welcher durch N_1 geht, durch E_1 zurückzuführen. Nach der dritten Methode wird der beabsichtigte Strom durch Kurzschliessung eines Theiles des Stromkreises erzielt, wie aus Fig. 476 ersichtlich, wonach beim Sinken des Natriumantheiles in dem Amalgam erheblich der Widerstand für den Durchtritt des Stromes durch die zweite (oder dritte) Zelle wächst und der überschüssige Strom durch die Leitung E_1 zurückgeführt wird. — Nach Beschickung und Anlassen des Apparates bei Einrichtung der Stromleitung nach einer der genannten Methoden wird Chlor in der Abtheilung A_2 abgegeblen und entweicht durch die Oeffnung R in einen geeigneten Sammler. Die Lösung,

Zeitweises Zusetzen von Salz gesättigt erhalten wird, kann abgezogen und durch eine, von Hypochloriten oder Calciumsulfat freie Lösung ersetzt werden; wenn diese Stoffe in der Chloridlösung in erheblicher Menge vorfinden, so stören sie die gleiche Durchführung des Verfahrens. Beim Beginn des Verfahrens wird, da die

Fig. 475.

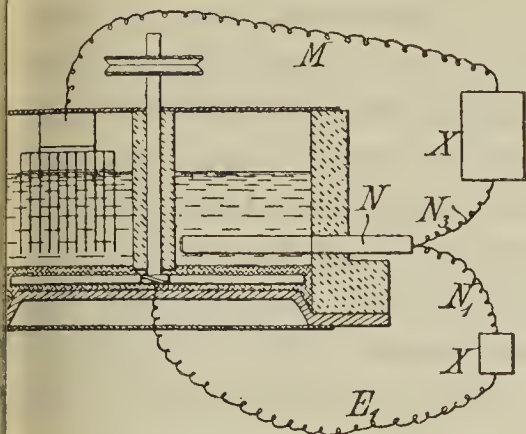
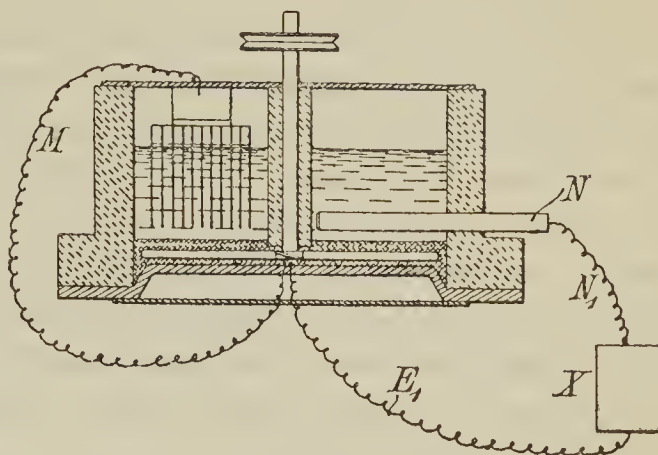


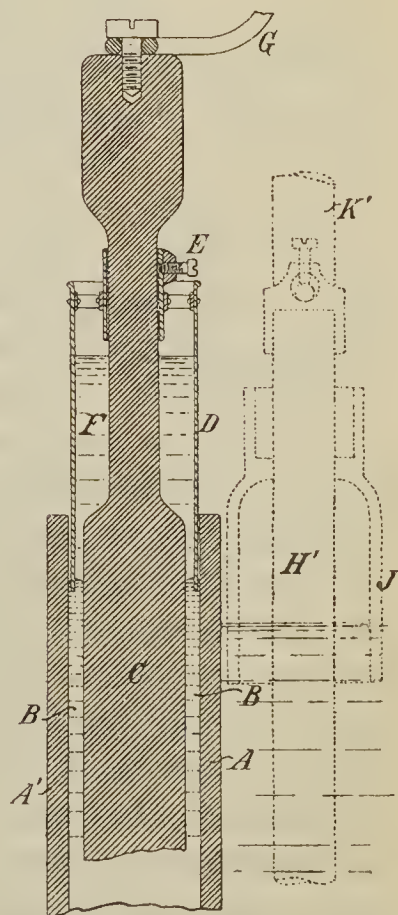
Fig. 476.



die Aetznatronlösung in A_2 ein schlechter elektrischer Leiter ist, der Widerstand hier sein; sobald diese Lösung indessen concentrirt wird, fällt der Widerstand h. Bei dem continuirlichen Betriebe wird, nachdem die Lösung in A_1 eine Concentration erreicht hat, letztere dadurch erhalten, dass in die Abtheilung Verhältniss der Bildung des Aetznatrons langsam Wasser eintreten gelassen wird, und bei P eine Aetznatronlösung von gleichmässiger Concentration abgezogen wird. Auf diese Weise wird ohne Veränderung des Flüssigkeitsspiegels in der Abtheilung ein Strom abfliessender Aetznatronlösung aufrecht erhalten¹⁾.

Die erfolgreichsten sind die Vorschläge von Kellner. Zuerst (J. 1893) empfahl eine Kathode aus einer lothrechten, dünnen Quecksilberschicht, welche durch den leitende Scheidewände vom Anodenraume, der die Elektrolyte enthält, getrennt ist; über der Quecksilberschicht fliesst während der Elektrolyse Wasser, während entwickelte Gase aus dem Anodenraume abgesaugt werden und entweichen. Das Quecksilber soll eine vermittelnde Wirkung zwischen dem durch die Scheidewand davon getrennten Elektrolyten und dem damit in Berührung befindlichen Wasser bewirken, indem es beispielsweise bei der Elektrolyse des Chlorids das als Kathion abgespaltene Natrium in metallischem Zustand durch die Scheidewand aufnimmt und es fortwährend Wasser abgibt, welches unter Wasserstoffentwicklung und Erwärmung damit NaOH bildet. Als sehr brauchbar und geeignet soll sich im Grossbetriebe folgende Vorrichtung haben. Die Scheidewände A (Fig. 477), welche das Quecksilber vom Anodenraume trennen und gleichzeitig halten, bestehen aus porösem Thon, aus mit gelatinöser Masse getränkten, auf einer gelochten Schieferplatte liegenden Asbestplatten aus zwei wechselständig gelochten Schieferplatten mit einer Zwischenlage aus Glas- und Schlackenwolle, Stärke und Asbest, bestehend, welche letztere vor dem Einsetzen in den Apparat in concentrirte Natronlauge oder kochendes Wasser eingeweicht wurden. Zwischen diesen Scheidewänden befindet

Fig. 477.



Castner hat sich später mit Kellner vereinigt.

Castner, Handbuch. 15. Aufl.

sich das Quecksilber *B*. Um so wenig als möglich von diesem Metalle anzuwenden und dennoch einen billig herzustellenden Kathodenraum zu schaffen, ist ein Verdrängungskörper *C* angeordnet. Dieser wird am besten aus Gusseisen angefertigt und füllt den Raum zwischen den Scheidewänden beinahe vollkommen aus und bildet mit dem Quecksilber, nur eine dünne Schicht zu bilden. Gleichzeitig dient der Verdrängungskörper dazu, das Reaktionsgefäß *D* in einer bestimmten Höhe zu halten. Dieses Reaktionsgefäß besteht aus einem sich an die Innenseite des aus den Scheidewänden gebildeten Kathodenraumes anlegenden, oben und unten offenen Rahmens, in den das Quecksilber so tief eintaucht, als ihn die Stellung der Schraube *E* dazu lässt, und in dessen Innenraum *F* Wasser oder diejenige Flüssigkeit gegeben wird, die man mit dem ausgeschiedenen Kathion zu verbinden wünscht. Das Quecksilber ist entweder mittels eines Drahtes direct oder durch den Verdrängungskörper mit dem negativen Pol *G* der Elektrizitätsquelle verbunden. Die Anoden *H*¹ können aus einem beliebigen, dem freigesetzten Anion widerstehenden Leiter hergestellt werden. Ein Rahmen *J* von glockenförmigem Querschnitt trägt die Anoden und führt das entwickelte Gas durch *K*¹ ab.

Sein zweiter Apparat (J. 1895) besteht aus einem Behälter *A* (Fig. 478) zur Aufnahme des zu zerlegenden Elektrolyts und aus einem in diesen Behälter eingesetzten oder eingehängten Trog *B*, welcher im Boden Oeffnungen *b* besitzt,

Fig. 478.

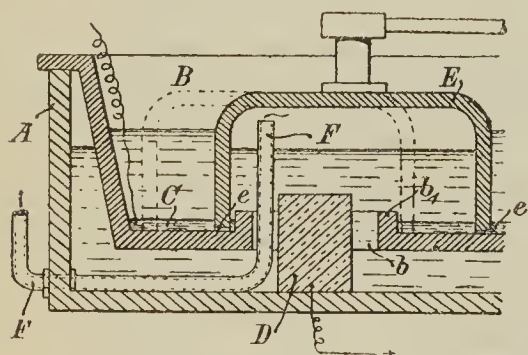
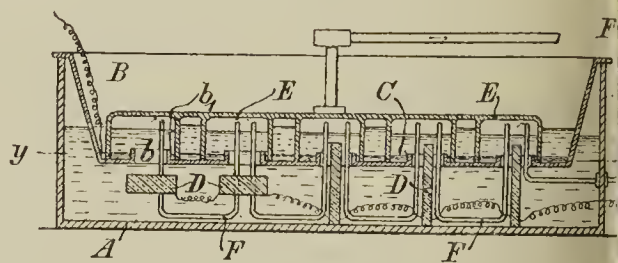


Fig. 479.



überhöhten Rändern *b'* umgeben sind, wodurch die den Boden des Troges bedeckende als Kathode dienende Quecksilberschicht *C* am Ausfliessen durch die Oeffnungen *b* verhindert wird. Im Elektrolytraum des Behälters *A* sind die Anoden *D* waagrecht lothrecht angeordnet, welche im letzteren Falle auch durch die Oeffnungen *b* in den Trog *B* hineinreichen können. Jede der Trogöffnungen ist durch eine Glocke aus nicht leitendem Material, z. B. Glas, Steinzeug, Porzellan, Ebonit überdeckt, deren mit ihrem freien Rande in das Quecksilber taucht und eine grössere Breite als die Oeffnung *b* hat, so dass sie um ein gewisses Maass über diese Oeffnung hin- und herbewegt werden kann, wobei der nach aufwärts vorstehende Rand *b'* diese Bewegung begrenzt. Die Glocke umschliesst demnach den mit dem Behälter *A* verbundenen Zersetzungsraum und bildet eine den Strom nicht leitende Scheidewand zwischen dem Zersetzungsraum und dem Bildungsraum des Troges *B*, welcher oberhalb der den Verschluss bildenden Quecksilberkathode *C* mit Wasser, Säure oder einem anderen Körper, an welchem das Kathion gebunden werden soll, gefüllt wird. Um bei der Verschiebung der Glocke durch den auf dem Boden des Troges *B* gleitenden Rand das Quecksilber nicht zu verdrängen, sind im Glockenrand oder im Boden des Troges Schlitz- oder Ausschneidungen vorgesehen. Aus dem Zersetzungsraume führt ein Gasableitungsrohr *F* nach aussen aus dem Behälter *A*. Die Anode *D* und die Quecksilberkathode *C* sind mit den Polen einer geeigneten Elektrizitätsquelle verbunden.

Sodann (J. 1896) empfiehlt derselbe wieder die bewegte Quecksilberkathode. Nach seinen Angaben bildet dieses Verfahren die „langgesuchte L

blems der Elektrochemie, indem sie der Industrie ein Mittel schafft, mit vertical neten, unendlich einfachen, dauerhaften und betriebssicheren Apparaten ohne ung eines Diaphragmas (einer porösen Scheidewand) die vollständige Spaltung allchloriden unter ganzer Ausnutzung des elektrochemischen Aequivalentes der durchführen zu können“. Das Verfahren besteht wesentlich darin, dass das hode benutzte Quecksilber in Form von schmalen Streifen zur Anwendung welche durch ein System von Rinnen gebildet und gezwungen werden, die in Schraubenlinien zu umkreisen, während sie immer wieder von dem hierbei nmenen Kathion in einer vom Zersetzungsraum getrennten Zelle befreit werden. ch Anwendung dieses Verfahrens soll es möglich sein, Apparate von jeder be- Leistungsfähigkeit herstellen zu können. Die Menge des erforderlichen Queck- st in Folge der hohen hierbei erreichbaren Stromdichte eine geringe, und die ng einfach, weil es genügt, für jeden noch so grossen Apparat nur diejenige lbermenge auf die Anfangswindung der Schraubenlinie zu heben, die für einen n Schraubengang erforderlich ist. — Die Fig. 480 und 481 veranschaulichen cylindrischer Form ausgeführtem Apparat in senkrechtem Schnitt und in der ht bez. im wagrechten Schnitt. Die Fig. 482 bis 484 zeigen den mit schrauben- nigen Rinnen zur Führung des Quecksilberstreifens versehenen Cylinder in ivischer Ansicht und einen Theil desselben in senkrechtem und wagrechtem

Fig. 480.

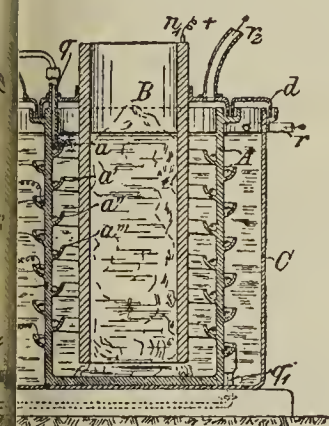


Fig. 481.

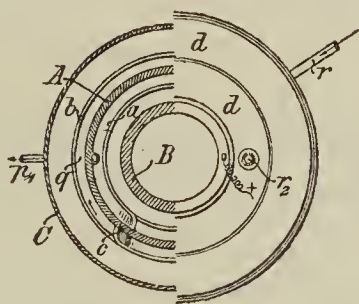


Fig. 482.

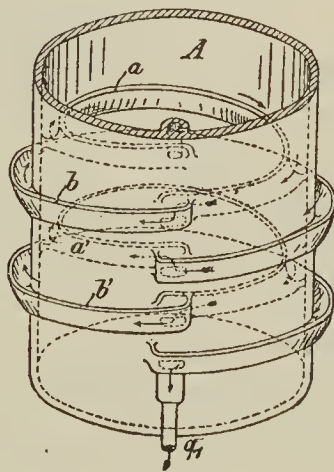


Fig. 483.

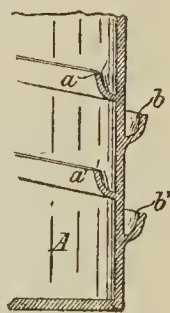
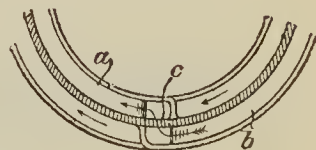


Fig. 484.



Bei diesen Apparaten ist *A* ein aus Porzellan oder hergestellter Cylinder, welcher mit zahlreichen schrauben- nigen Rinnen *a a' a'' ...*, *b b' b'' ...* (von welchen der keit wegen nur wenige gezeichnet sind) versehen ist, welche das Quecksilber in Form eines schmalen Streifens Diese Rinnen sind am Cylinder *A* derart angeordnet, dass ersten, dritten, fünften Schraubengang u. s. w., also die ungeraden Schrauben- lldenden Rinnen an der Innenseite, die den zweiten, vierten, sechsten u. s. w., die geraden Schraubengänge bildenden an der Aussenseite des Cylinders ver- wobei die inneren in der Zersetzungszone liegenden Rinnen mit den in der szelle befindlichen äusseren Rinnen je durch eine in der Cylinderwandung llte schlitzförmige Oeffnung oder einen Spalt *c* verbunden sind. In den r *A*, dessen oberster Rinne *a* das Quecksilber durch ein Rohr *q* zugeführt eine geeignete Anode (oder Anoden) *B* vortheilhaft in cylindrischer Form ein- welche mit dem zu zerlegenden festen Salz gefüllt wird, so dass dieses nicht in ecksilberrinnen gelangen, dagegen, von unten in die Lösungsflüssigkeit über- leztere beständig anreichern kann. Das Ganze wird in ein Gefäss *C* eingestellt, Wasser enthält, und mit einem Deckel *d* geschlossen ist; *r* ist das Eintrittsrohr

olyse in der Zersetzungszelle als Kathode benutzte Quecksilber zugleich als in einer besonderen Bildungszelle mit einer dritten Elektrode geschaltet wird, so dass die in Elektrizität umgesetzte Bildungswärme in die Zersetzungszelle zurückgeführt wird, so dass für die daselbst vor sich gehende Zerlegung nur ein um diese Energiemenge verminderter Hauptstrom nothwendig wird. Dementsprechend soll (Fig. 486) das Quecksilber mit dem gebildeten Amalgam aus der Zersetzungszelle entfernt und in von letzterer getrennte Zellen gefördert werden, welche mit je einer besonderen Elektrode versehen sind und durch Serienschaltung unter sich auf ein vom Zer-
setzungsstrom unabhängiges Potential gebracht werden können. — Die Zersetzungszellen (Fig. 486 u. 487), in welchen

Metallsalz durch den Strom zerlegt wird, sind von den Zersetzungszellen b, b_1, \dots , d. h. von den Zellen, in welchen das Quecksilber als Kathode verwendete Metall (Natrium oder Kalium) zerlegt werden soll, vollständig getrennt.

Um eine elektrische Verbindung zwischen Zersetzungszelle und Bildungszelle zu erhalten, darf das überflüssige Quecksilber nicht zufließen, was beispielsweise

dadurch erreicht werden kann, dass das aus der Zersetzungszelle a durch den Strom ausfließende Quecksilber, welches in dieser Zelle die Kathode k gebildet hat, in einem getheilten Kipptrog d fließt, um durch abwechselnde Entleerung der einen oder anderen Trogabtheilung in das Zufuhrrohr e der Bildungszelle b übergeführt zu werden. Diese Bildungszelle steht mit der zweiten Zelle b_1 , gegebenenfalls diese mit der dritten u. s. w. auf gleiche Art in Verbindung, während aus der letzten Bildungszelle das Quecksilber in die zugehörige Zersetzungszelle a zurückgeführt wird, wozu die Rohre f und g und eine eingeschaltete Pumpe p , sowie ein Kipptrog d_1 dienen. — Alle Zersetzungszellen a bez. deren Kathoden k und Anoden n können parallel unter einander geschaltet sein; die Bildungszellen b, b_1 der einzelnen Zersetzungszellen sind dagegen in der Weise hinter einander geschaltet, dass dem durch das Quecksilber mitgeführten Amalgam in jeder dieser Zellen eine besondere Elektrode h entgegengesetzt ist, wobei das Amalgam der ersten Zelle b mit der Elektrode der zweiten Zelle b_1 und das Amalgam dieser Zelle mit der Elektrode h der nächsten Zelle verbunden ist u. s. w. — Von einer eigens zu diesem Zwecke mit niedriger Spannung arbeitenden, von der Hauptdynamo i unabhängigen Stromquelle l wird nun durch alle hintereinander geschalteten Bildungszellen b, b_1, b_1, \dots ein Strom gesendet, welcher die Zersetzung beschleunigt und in Folge dessen das Quecksilber von dem Metall (Vgl. J. 1899, 330.)

W. Zellner (J. 1895) schlägt ferner vor, das Natriumamalgam mit Natriumnitrat zu zerlegen zur gleichzeitigen Bildung von Natriumhydrat und Ammoniak. Elektrolyse ohne Diaphragma und Quecksilber. Einige Verfahren zur Chlor- und Alkalilösung lediglich durch die verschiedenen spec. Gewichte gehalten. Dahin gehören die Vorschläge von Roubertie (J. 1893), Thofehn (J. 1895) und Bein (J. 1896); ferner dasjenige des Vereins für chemische und metallurgische Production in Aussig a/E., welches derzeit eine Anlage für 400 Pf. im Bau

Fig. 486.

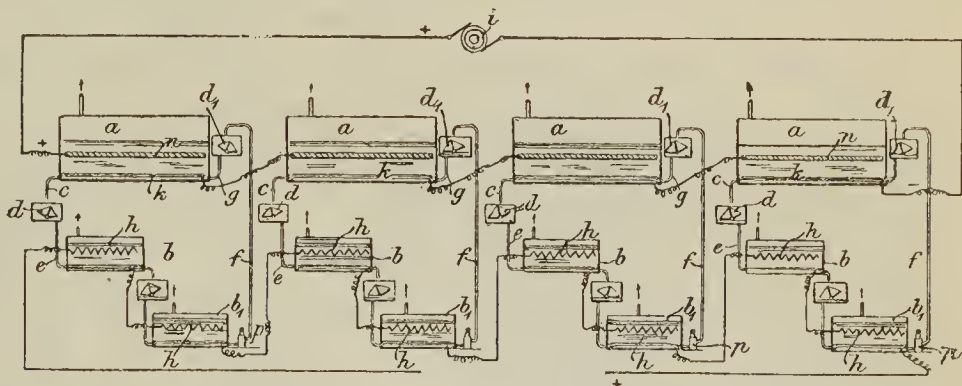
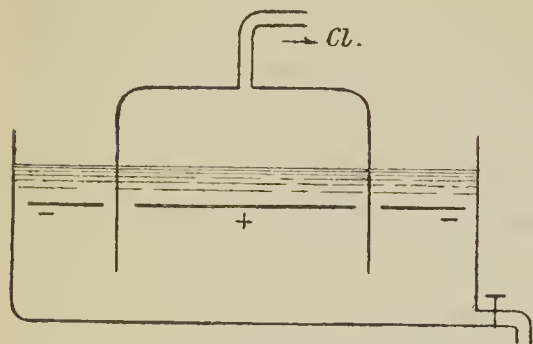


Fig. 487.

hat. Bei diesem Verfahren (Fig. 488) ist die Anode mit einer Glocke von leitendem, chlorfestem Material umgeben, aus welcher das Chlor entweicht, wäh

Fig. 488.



Kathoden aussen angeordnet sind und sich die Lauge in Folge ihres höheren spec. Gewichtes am Boden des Gefässes ansammeln soll. Wenn sie dies thut und sich keine bedeutenden Mengen von Chlornatriumchlorid bilden, dann wird das Verfahren jedenfalls einfach sein.

Bei der Elektrolyse von Salzsäure ist eine Membrane nicht erforderlich. Nach v. Reichenow (J. 1895) erhält man an der Anode nur das reine Chlorgas, wenn die Säure mehr als 20 Proc.

HCl enthält. Bei Anwendung von schwächerer Säure entsteht immer ein Gemisch von Chlor und Sauerstoff. Die Ausbeute an Chlor sinkt bei abnehmender Concentration immer mehr, so dass bei einem Gehalte der Salzsäure von etwa 10 Proc. HCl die Ausbeute nur noch einige 70 Proc. der der Stromstärke entsprechenden Menge beträgt. Bei einem Gehalte von 3 Proc. HCl beträgt diese Stromausbeute nur noch etwa 50 Proc. Elektrolysiert man eine Chlornatriumlösung ohne Anwendung eines Diaphragmas, so wird in der Anodenflüssigkeit stets unterchlorigsaures Natrium gebildet und es entweicht nur ein Theil des primär gebildeten Chlors. Wenn sich die Elektroden sehr nahe an einander befinden, so wird fast alles Chlor zur Bildung von unterchlorigsaurem Salz verbraucht. Bei der Elektrolyse einer 16proc. Chlornatriumlösung wurden z. B. zu Anfang nur 58 Proc. und nach 20 Minuten nur 43 Proc. der der Stromstärke entsprechenden Chlormenge frei. Eine Chlorgebeite durch Elektrolyse von Kochsalzlösung ohne Diaphragma erscheint also eben nicht lohnend wie die Elektrolyse schwacher Salzsäure. Da nun selbst die schwache Salzsäure unterchlorigsaure Salze unter Chlorentwicklung zersetzt, so lag es nahe, das Verhalten einer mit Chlornatriumlösung versetzten Salzsäure bei der Elektrolyse zu prüfen.

Nach F. Oettel (J. 1895) erhält man je nach der Stromdichte (Kathodenstrom) eine Ausbeute von 41 bis 66 Proc. Unter Benutzung zweier Platinbleche wurde bei 12proc. Salzsäure folgende Werthe erhalten:

Stromdichte für 1 qm	Stromausbeute	Spannung
240 Amp.	41 Proc.	1,4 Volt
600 "	55 "	1,6 "
1200 "	66 "	1,7 "

Durch Verminderung der Chlorlöslichkeit wirkt der Zusatz von NaCl, MgSO₄ günstig, die besten Resultate aber erhält man, wenn man concentrirte Kochsalzlösung mit Schwefelsäure versetzt. Eine solche Lösung, als deren Bestandtheile zunächst HCl, NaCl und NaHSO₄ anzunehmen hat, löst so wenig Chlor, dass bei der Elektrolyse nur ganz wenig gefärbt wird und sich an der Anode das Chlor lebhaft entwickelt, wie sonst der Sauerstoff. Eine Flüssigkeit, welche im Liter 100 g NaCl + 140 g H₂SO₄ enthielt (entsprechend 100 g HCl), hatte nach mehrstündiger Elektrolyse 0,64 g freies Chlor im Liter neben 30,5 g HCl. Selbst bei der niedrigsten Stromdichte von 240 Amp. entsteht noch eine Stromausbeute von 70 Proc., wenn man jedoch die Stromdichte auf 600 bis 700 Amp., so erhält man eine Stromausbeute von 92 bis 98 Proc., welche erst nachlässt, wenn ziemlich alle freie Säure in der Lösung zersetzt ist.

Sinding-Larsen (J. 1898) behauptet, dass das auf elektrolytischem Wege dargestellte Chlor nicht zweckmässig zur Herstellung von Chlorkalk verwendet werden kann, da auf

Wege dargestelltes Chlor den Kalk in anderer Weise beeinflusst als das elektrolytische. Dies soll davon herrühren, dass das elektrolytische Chlor oder ein Theil davon eine so grössere Affinität besitzt, dass es im Stande ist, den im Kalk enthaltenen Sauerstoff aus Verbindungen auszutreiben, so dass man an Stelle des den Chlorkalk kennzeichnenden Chlorits Chlorid erhält. Diese Behauptung widerspricht der täglichen Erfahrung¹⁾.

Bleichflüssigkeiten durch Elektrolyse von Chloriden. Bleichflüssigkeiten werden elektrolytisch aus neutralen Lösungen der Alkalichloride erhalten, wozu spielen dabei auch die Chloride des Calciums oder des Magnesiums eine Rolle. Die älteren Vorschläge von Hermite u. A.²⁾ sei verwiesen. Der Apparat von Her (J. 1894) besteht aus einem Trog A (Fig. 489 bis 491), welcher durch einen Deckel B geschlossen und an zwei gegenüberliegenden Seitenwandungen mit wechselständig angeordneten, vorstehenden und Nuthen besitzenden Leisten $a a^1 \dots a^n, b b^1 \dots b^n$

Fig. 489.

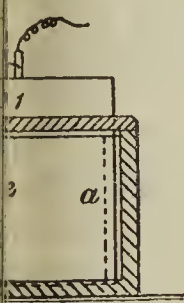


Fig. 490.

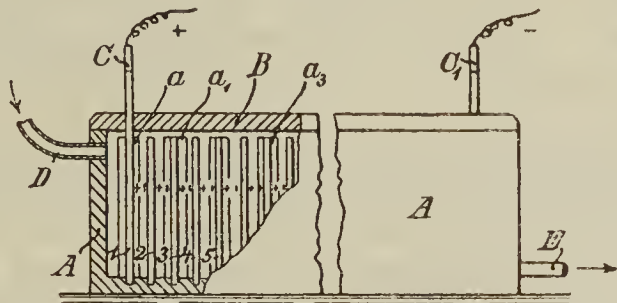
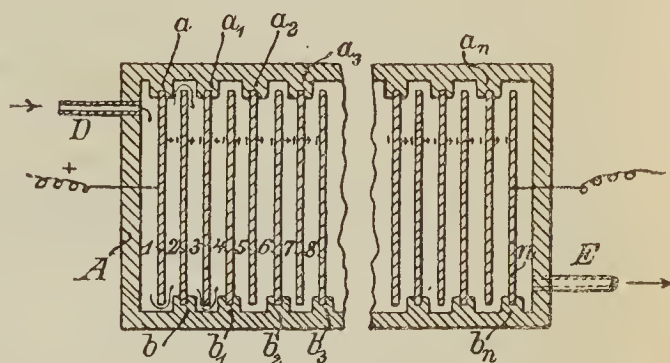


Fig. 491.



en ist. In diese Nuthen werden die aus Kohle oder einseitig platinirten Metallblechen gebildeten Elektrodenplatten 1, 2, 3...n derart eingesetzt, dass ihre freien Enden in den zwischen zwei gegenüberstehenden Leisten liegenden Raum hineinreichen. Die ersten Elektrodenplatten und die letzte Elektrodenplatte ragen durch den Deckel B aus dem Trog A heraus und tragen die Stromcontacte C und C'. Die zu zersetzende Flüssigkeit wird durch das Rohr D in den Trog A eingeleitet und fliesst, nachdem sie denselben durchstrichen hat, durch das Rohr E ab. Die Kochsalzlösung wird aus dem das Bleichgut enthaltenden Gefässe bei D in den Apparat eingeführt und muss ihren Weg zwischen den wechselständigen Elektroden in der Richtung der Pfeile nehmen. Die wechselständigen Elektroden theilen den ganzen Apparat in eine Anzahl von Zellen und wirken

1) Eigenartig sind Erkrankungen der Arbeiter in solchen Fabriken. Herxheimer in Frankfurt behandelte 1899 einen solchen. Gesicht, Hals, Brust, Bauch und Rücken, sowie die angrenzenden Theile der Extremitäten waren bedeckt mit zahllosen Knoten und Knötchen verschiedenster Grösse und Derbheit, die zum Theil excoriirt, zum Theil ulcerirt waren. Die Knoten waren walnussgross und mit Eiter gefüllt. Ausserdem litt der Patient an Schlaflosigkeit, Appetitmangel und Schwindel. Die Erkrankung erinnert an die Fälle von Jod- oder Bromakne und ist zweifellos als eine Chlorakne aufzufassen, da die Einwirkung freien Chlors zurückzuführen ist. Der Patient arbeitete in einem Räume, in welchem auf elektrochemischem Wege Kalihydrat und Chlorkalk dargestellt wurden, welchen stets geringe Mengen freien Chlors drangen, da die völlige Abdichtung der Apparate auf grosse Schwierigkeiten stiess. Ausser ihm erkrankten auch seine drei Mitarbeiter an den gleichen Symptomen. Dass diese auffallende Erkrankungsform nicht etwa auf ungünstige Localverhältnisse zurückzuführen sei, beweist die Mittheilung des Dr. Wolff in Wiesbaden, dass er eine ganze Reihe von Patienten aus demselben Fabrikraum mit analogen Erscheinungen gesehen habe. — Da eine derartige Chlorwirkung bis jetzt trotz der ausgedehnten Anwendung des Gases in der Technik noch nicht beobachtet worden ist, so ist anzunehmen, dass die Erkrankung nicht auf das Chlor selbst, sondern auf dessen Gehalt an Chlorwasserstoff zurückzuführen sein dürfte, welche bei der elektrolytischen Abscheidung des Chlors sich in beträchtlicher Menge (bis zu 0,5 bis 0,8 Vol.-Proc.) bilden.

2) J. 1882, 380 u. 967; 1885, 967; 1886, 909; 1887, 1153; 1888, 1100; 1889, 1140; 1890, 1111; 1891, 1117.

beiderseitig, so dass stets eine Seite jeder Elektrodenplatte als Anode, die andere als Kathode fungirt. Tritt der Strom bei *C* in die Elektrodenplatte 1 ein und aus der Platte *n* aus, so ist die Platte 1 Anode, die Platte 2 auf ihrer der Platte 1 zugekehrten Seite Kathode, auf der anderen Seite Anode u. s. f. Wie erwähnt, sind die Leisten *a* und *b* dazu, in ihren Nuthen die Elektrodenplatten zu halten; ferner ist das freie Ende jeder Elektrode in den gegenüberliegenden, von zwei benachbarten Leisten gebildeten Raum hinein und ist der Elektrolyt gezwungen, seinen Weg durch diese Spalten zwischen den Elektroden und den Leisten zu nehmen. Durch diese Anordnung wird jeder Stromverlust vermieden und verhält sich jede einzelne, von Elektroden gebildete Zelle wie ein vollkommen abgeschlossenes Element. Angenommen man hätte eine Dynamomaschine von 99 Volt und 32 Ampère zur Verfügung, so könnte zur Zersetzung von Kochsalz der Apparat 23 Elektrodenplatten haben, die zusammen 22 Zellen bilden; in jeder Zelle wird eine Spannung von 4,5 Volt herrschen und ein Strom von 32 Ampère hindurchgehen, man wird daher die Wirkung eines Stromes von 4,5 Volt und 704 Ampère erreichen. Strömt nun Kochsalzlösung bei *D* ein, so wird an allen Anodenseiten der Elektroden Chlor entwickelt und an allen Kathodenseiten Aetznatron gebildet. Die rasch durch den Apparat strömende Flüssigkeit bringt das Chlor sofort mit dem Natriumhydrat zusammen, es wird unterchlorigsaures Natrium gebildet und der an den Kathoden frei werdende Wasserstoff in Folge der raschen Strömung unschädlich gemacht. Diese bleichende Lösung wird aus *E* wieder durch ein Bleichgut enthaltenden Gefässe zugeführt, so dass ein steter Kreislauf der Flüssigkeit vom Bleichgefässe durch den Zersetzungsapparat ins Bleichgefäss stattfindet.

Knöfler (J. 1895) will eine Filterpressen ähnliche Vorrichtung verwenden. Der Apparat von Weiss (J. 1896) besteht aus zwei von einander isolirten Elektroden *aa*¹ (Fig. 492 u. 493), welche aus in Netz- oder Siebform gebrachten Platindrähten gebildet sind. Diese Elektrodenplatten *aa*¹ werden in das dreitheilige

Fig. 492.

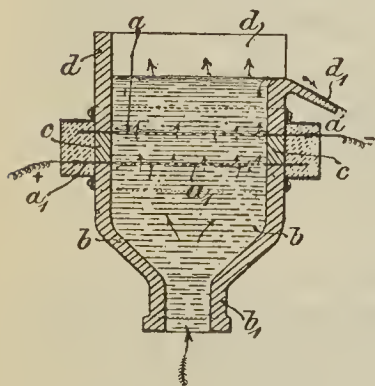
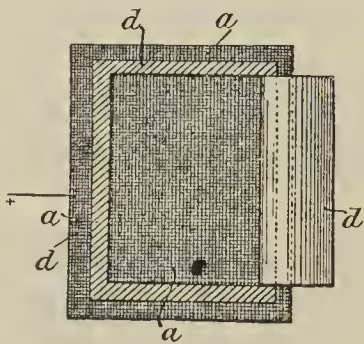


Fig. 493.

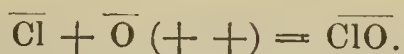


förmige Gefäss *bcd* eingesetzt und die Elektroden *a* und *b* durch den Mittelring *c* von einander isolirt gehalten, und zwar ist stets darauf zu achten, dass die negative Elektrode *b* oberhalb der positiven Platte *a* befestigt ist. Das untere Gefäss *b* ist mit einem Stutzen *b*¹ versehen, durch welchen die Flüssigkeit (Kochsalzlösung) in den Apparat eingepumpt wird, während der obere Gefässkasten *d* einen Ueberlauf besitzt, über welchen die Bleichflüssigkeit

ausläuft. Um die Oberfläche der Elektrodenplatten möglichst gross zu machen, ist es vortheilhaft, die Netzmaschen möglichst fein zu machen, so dass die gesamte Flüssigkeit mit dem metallischen Platin in Berührung treten und daher auch vollständig zersetzt werden muss.

Nach Haas (J. 1899) werden die Elektroden *E* (Fig. 494 bis 496) doppelt ausgebildet; die direct Strom enthaltenden Elektroden *E*₁ können über das Bad hinausragen. Die Elektrodenplatten haben abwechselnd eine und zwei Reihen Durchlöcher *AA*₁ in lothrechter Richtung. Der Apparat soll sich bewähren. (Vgl. Bleichmittel und Papier.)

Die Hypochloritbildung wurde besonders von Oettel (J. 1894), Wohl (J. 1898) und Förster (J. 1899) studirt. Darnach findet bereits bei einer Spannung der Elektroden gegen eine Wasserstoffelektrode von mindestens 1,2 Volt an eine Bildung von Hypochlorit statt. Die Reaction verläuft bei den kleinen Spannungen von 1,2 bis 1,3 Volt annähernd quantitativ, vermuthlich nach der Gleichung



Eine Hypochloritbildung in stärkerem Maasse tritt erst bei Spannungen oberhalb 2,1 Volt. Sie beruht auf einer secundären chemischen Einwirkung des abgeschiedenen Chlors auf Kali. Nach Oettel sollen hohe Stromdichten (etwa 1000 A. auf 1 qm) verwendet werden. Es tritt auch bei gewöhnlicher Temperatur (20°) für die höchste erreichbare Concentration

Fig. 494.

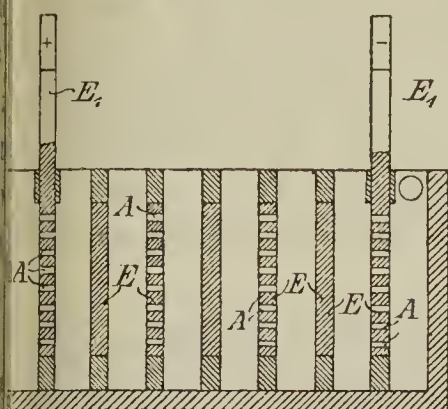


Fig. 495.

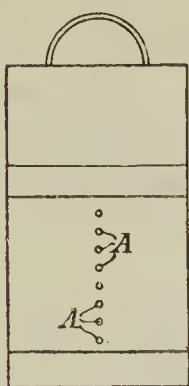
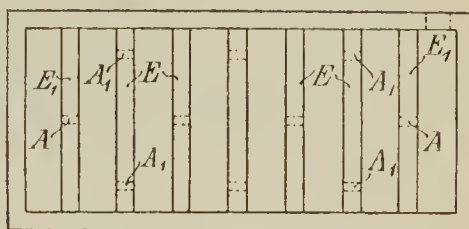


Fig. 496.



bleichendes Chlor im Liter Lauge. Sobald diese Grenze erreicht ist, bewirkt fernere Zufuhr das Entstehen von Chlorat. Da somit nur schwache Hypochloritlösungen elektrolytisch hergestellt werden können, ist ein Transport der etwa in einer Fabrik so erzeugten Flüssigkeit an eine entfernte Verwendungsstelle ausgeschlossen; die elektrolytisch zu gebenden Bleichlaugen müssen da, wo sie verbraucht werden sollen, auch hergestellt werden. Es sind verhältnissmässig grosse Flüssigkeitsmengen in kurzer Zeit mit sehr dichten Strömen zu elektrolysiren. In solchem Falle vertheilt man die Flüssigkeit oft auf eine Anzahl hintereinander geschalteter Zellen, wobei zur Erzielung einer bestimmten Stromwirkung höhere Ströme, dafür aber nach Maassgabe der vorhandenen Zellenzahl höhere Spannungen erforderlich werden. Dies hat noch insofern sein Gutes, als unter Umständen eine etwa vorliegende 110-Volt-Lichtmaschine Tags über für elektrolytische Zwecke benutzbar wird. Bei der Erzeugung von Bleichflüssigkeiten lässt sich die genannte Schaltweise und dementsprechend wählende Zellenform sehr vereinfachen durch die Benutzung von sog. doppelpoligen Elektroden oder Mittleitern. — Das so erhaltene System wirkt elektrolytisch ebenso wie eine Anzahl der durch die Mittleiter abgetrennten Fächer gleiche Zahl hintereinander geschalteter Zellen, bedarf also derselben Spannung wie diese, erlaubt aber andererseits, statt einer grossen Anzahl kleinerer Gefässe eine oder wenige grössere Elektrolysezellen aufzustellen, Material und Raum sehr zu sparen und ausserdem den grössten Theil der Contacte wegzulassen, was für die Reinlichkeit und den ungestörten Verlauf des Betriebes von grosser Bedeutung ist. Die Mittleiter aus ganzen Platinblechen zu gestalten, erwies sich als ungeeignet, weil, wenn hinreichend stark, zu theuer, wenn aber sehr dünn, in hohem Grade dem Zerfall ausgesetzt sind. Es hat daher Kellner doppelpolige Elektroden aus Platin- oder dem erheblich theueren Platiniridiumdraht hergestellt (S. 531). Die Anwendung von Spitzenelektroden (S. 532) erscheint für die elektrolytische Herstellung von Hypochloriten sehr zweckmässig, da sie die zur Erreichung möglichst günstiger Stromausnutzung als notwendig erkannten hohen Stromdichten gewährleistet. Auch ist die für die anodischen Vorgänge als werthvoll nachgewiesene leichte Möglichkeit des Austausches der unmittelbar an der Elektrode veränderten Lösung mit der Umgebung durch diese Anordnung gegeben. In dem gleichen Sinne wirkt auch das dauernde Strömen des Elektrolyten an den Elektroden vorbei. Natürlich wird die hohe Stromdichte sehr bald eine Temperatursteigerung im Elektrolyten, welche die Stromdichte verringern würde. Kellner lässt daher die Lösung ziemlich schnell das Gefäss verlassen, führt sie dann zunächst durch eine Kühlanlage, welche ihr wieder eine Temperatur von höchstens 20 bis 25° ertheilt, bringt sie darauf wieder zur Elektrolyse und setzt diesen Prozess fort, bis die Lauge den gewünschten Gehalt an Hypochlorit erlangt hat. Es wird eine 11proc. Steinsalzlösung benutzt, und in ihr ein Gehalt von etwa 1 g bleichendem Chlorkalium = 0,225 g Hypochloritsauerstoff auf 100 cc erzeugt und zwar mit 50 bis 70 Proc. Stromausnutzung. Nimmt man hiervon das Mittel und berücksichtigt, dass zwischen je zwei eine Zelle mit zwei Elektroden eine Klemmenspannung von 5,75 Volt herrscht, so ergibt sich, dass mit 1 KW-Stunden 138 k bleichendes Chlor, d. h. 13,8 cbm obiger Bleichlauge zu erzeugen genügt, was mit der Angabe Engelhardt's über Betriebsergebnisse des Kellner'schen Verfahrens stimmt; darnach wurden auf 1000 KW-Stunden 143 k bleichendes Chlor erzeugt in der Stromausnutzung von 0,85 Proc. So sparsam auch bei dem Kellner'schen Verfahren das Platin

angewandt ist, so bedingt es doch einen sehr hohen Anschaffungspreis und eine hohe Instandhaltung. Die Benutzung anderer Metalle als Elektrodenmaterial ist aber im vorliegenden Falle ausgeschlossen, nicht nur für die Anoden, sondern auch für die Kathoden. Kohlen werden ziemlich rasch angegriffen.

Alkalichlorat durch Elektrolyse. Die elektrolytische Herstellung von Kaliumchlorat wurde zuerst von Gall und Montlaur in Villers-sur-Hermès eingeführt, unter Verwendung von Apparaten mit Diaphragmen. Das Kaliumchlorat krystallisirt heraus, so wie es sich bildet und setzt sich in dem Bade ab, aus dem es mit emaillirten Gusseisenlöffeln aussoggt. Der angewendete elektrische Strom hat eine Stromstärke von 1000 Ampère und eine Spannung von 25 Volt, und zwar beträgt die elektromotorische Kraft in jedem Bade ungefähr 5 Volt (Theorie = 2.2 Volt). In der Praxis braucht man 1 Pf. in 24 Stunden, um 1 k Kaliumchlorat zu erzeugen (J. 1889, 448.)

Die Chlorat-Werke zu St. Michel, etwa 11 km unterhalb Modane, welche der Société d'Electrochimie zu Paris gehören, entnehmen nach Kershaw (J. 1896) die Are zwischen 3000 bis 4000 Pf. zur Herstellung von Kalium- und Natriumchlorat nach dem Gall und Montlaur-Process. In der Secunde werden 8 cbm Wasser bei 70 m Druck zum Turbinenhouse geführt, um dort 12 Turbinen von 200 Pf. und 400 Pf. zu treiben. Jede derselben ist direct mit einem Thury-Dynamo gekuppelt, der 300 Umdrehungen in der Minute macht. Die grösseren Maschinen liefern 1000 und 200 Volt, die kleineren 500 Amp. und 200 Volt. Die gesammte nutzbare elektrische Kraft beträgt darnach 2000 KW. Das Verfahren besteht darin, dass die Lösung eines Alkalichlorides zwischen widerstandsfähigen Elektroden bei mässig hoher Temperatur elektrolytisch wird und das entstehende weniger lösliche Chlorat durch Auskristallisiren entfernt wird. Nach Gall und Montlaur wird der Process in mit Blei geschlagenen Bottichen von 50 cbm Inhalt, die durch Oelnapfe vom Boden isolirt, ausgeführt. Die nur 1 mm dicken Anoden bestehen aus einer Platin-Iridiumlegirung mit 90 Proc. Platin. Die Kathoden werden von einer Eisen-Nickellegirung gemacht und sind mit Asbest überzogen, um den Wasserstoff zu entfernen. Bei dem Verfahren wie es ursprünglich ausgeführt wurde, benutzte man Diaphragmen von besonderer Construction, doch ist dasselbe zu Gunsten der offenen Kufen verlassen. Es wird mit einer Stromdichte von 465 Amp. gearbeitet. Dadurch wird die Temperatur im Elektrolyten auf 45° gehalten, und man erspart die Zufuhr von Wärme, um die Umwandlung von Hypochlorit in das Chlorat zu vollziehen. Von Zeit zu Zeit wird die elektrolytische Lösung abgelassen, das Chlorat durch Krystallisation entfernt und der Elektrolyt auf die ursprüngliche Stärke gebracht. Um ein marktfähiges Product zu erzielen, muss das Chlorat umkrystallisirt werden. Die Société d'Electrochimie produziert zu St. Michel und zu Vallorbes in der Schweiz, wo sie mit 3000 Pf. (Wasserkraft) an 1800 t Chlorat jährlich ¹⁾.

Bei Darstellung von Alkalichlorat durch Elektrolyse einer Alkalischen Lösung ohne Diaphragma empfiehlt C. Kellner (J. 1896) Zusatz von Calciummagnesiumhydrat. Zur Herstellung von Kaliumchlorat z. B. dient eine kalt gesättigte Lösung von Chlorkalium, welcher soviel Kaliumhydrat (ungefähr 3 Proc.) zugesetzt wird.

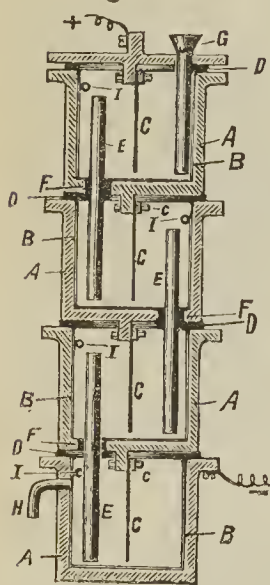
1) Nach Hasenclever (J. 1899) hat die Fabrikation von chlorsaurem Kali sowohl in Schweden wie in der französischen Schweiz einen mächtigen Aufschwung genommen, billige Wasserkräfte zur Zersetzung von Chloralkalien ausgenutzt werden. Der Preis des Erzeugnisses, welcher früher 100 bis 120 Mark für 100 k betrug, ist auf etwa 55 Mark gesunken. Hierbei leiden indessen die neuen Fabriken mehr als die alten, welche eine ganze Reihe von Producten herstellen, und manche neue Werke sind dazu übergegangen, neben dem chlorsauren Kali Calciumcarbid zu fabriciren.

dass ein grosser Theil von ihm ungelöst bleibt, wobei das zugesetzte Calcium- während der ganzen Dauer der Elektrolyse durch Bewegung in dem Elektrolyt nicht erhalten wird. Bei der Elektrolyse dieser Lösung wird nur Chlorkalium gebildet, indem der verschwindend kleine Antheil in Lösung gegangenen Calciumhydrats in Betracht kommt. Das an der Anode in Freiheit gesetzte Chlor findet jedoch nicht die zu seiner Bindung erforderliche Menge von Calciumhydrat vor, während das verbrauchte Calciumhydrat sich durch neuerliche Auflösung einer geringen Menge suspendirten Theilchen ersetzt. Die gebildeten Calcium-Chlorverbindungen setzen theilweise mit dem Chlorkalium in bekannter Weise in die entsprechenden Kaliumverbindungen bez. in Kaliumchlorat und in Chlorcalcium um, theilweise werden durch das an der Kathode gebildete Kaliumhydrat in die entsprechende Kaliumverbindung unter gleichzeitiger Rückbildung von Kaliumhydrat umgesetzt. Das bei der ersterwähnten Wechselzersetzung entstandene Chlorcalcium nimmt nun an Stromzersetzung Theil und liefert dabei an der Anode Chlor, an der Kathode Kalium, das sich mit Wasser sofort zu Calciumhydrat verbindet, welches wieder in den Strom eintritt.

Nach Schuckert & Cp. (J. 1895) wird in Bädern ohne Diaphragma und bei hoher Temperatur (zweckmässig von 40 bis 100° unter Anwendung von Strömen von 1000 Amp. Stromdichte auf 1 qm) gearbeitet, doch wird als Elektrolyt eine concentrirte Chloralkalilösung verwendet, welche durch Zusatz von 1 bis 5 Proc. kohlensaurer Alkalien derart alkalisch gehalten wird, dass die Alkalität an der Kathode stets wesentlich von kohlensauren Alkalien herrührt. Durch letzteren Umstand tritt nicht nur das Auftreten der für die Anodenkohlen schädlichen freien Aetzalkalien nicht ein, sondern es wird auch eine höhere Chlorausbeute erzielt. Denn wegen ihrer hohen Leitungsfähigkeit betheiligen sich freie Aetzalkalien bedeutend stärker an der Stromleitung als Chloride und kohlensaure oder doppelkohlensaure Alkalien. Die Alkalicarbonate werden allerdings auch durch den Strom zersetzt. Es bildet sich an der Kathode Aetzalkali, an der Anode Sauerstoff und Kohlensäure. Diese Kohlensäure reagirt sich mit dem von der Kathode kommenden Aetzalkali zu Carbonat, in geringerer Menge auch mit dem vorhandenen Carbonat zu Bicarbonat. Um bei einer gegebenen Stromstärke möglichst viel Chlorid durch den Strom zu zersetzen, muss man den Gehalt der Lösung an Alkalicarbonaten so gering wählen, als die secundäre chemische Reaction Chloratbildung aus Alkalicarbonat und dem primär abgeschiedenen Chlor eben zulässt. Zur Ausführung des Verfahrens wird nun eine mit 2 bis 3 Proc. Kaliumcarbonat versetzte, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Kaliumchlorid in einem Thon- oder Eisengefäss mit Platin- oder Kohlenelektroden unter zeitweisem Zutritt von Kohlensäure der Elektrolyse unterworfen, wobei man sich in Bezug auf Stromstärke und Temperatur innerhalb der angegebenen Grenzen zu halten hat. Am besten ist die Ausbeute an Chlorat am grössten und sinkt mit zunehmendem Gehalt an Carbonat. Man unterbricht daher den Process, sobald der Stromverbrauch für das zu bildende Chlorat eine durch die Kosten der Betriebskraft bestimmte Grenze erreicht. Die Lösung wird dann abgezogen und es krystallisirt der grösste Theil des gebildeten Kaliumchlorats aus. Die Mutterlauge geht von Neuem in den Betrieb über. — Bei der Darstellung von chlorsaurem Natron wird die das Natriumcarbonat enthaltende Kochsalzlösung eingedampft und das sich in der Wärme auskristallisirende Kochsalz ausgeschöpft. Dasselbe enthält stets etwas Natriumchlorat und nachher zur Herstellung einer neuen Natriumchloridlösung für die Bäder verwendet. Das Natriumchlorat wird aus der zurückbleibenden Mutterlauge gewonnen. In entsprechender Weise sollen auch Erdalkalichlorate hergestellt werden (1896).

Zur elektrolytischen Gewinnung von Kaliumchlorat empfiehlt H. (J. 1894) gusseiserne, als Kathoden dienende Zersetzungsgefässe *A* (Fig. 497), innen mit einer aus Cement und Sand bestehenden porösen Ausfütterung *B* versehen sind. Die Ausfütterung wird dadurch porös gemacht, dass man der Cement-

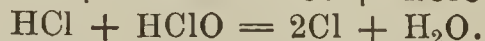
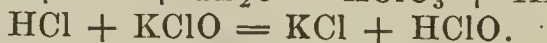
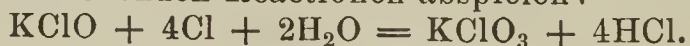
Fig. 497.



mischung Salz zufügt und letzteres nach erfolgter Abbinde Cementes auslaugt. (Vgl. J. 1899, 328.) Als Anoden dienen bleche *C*. Die Gefässe werden in der aus der Figur ersichtlichen Art geschaltet. *D* sind Isolirringe. Durch *G* lässt man eine kalihaltige Chlorkaliumlauge in das oberste Gefäss einfließen. Die Verbindungsrohre *E* aus nicht leitendem Materiale führen die Flüssigkeit oben aus dem obersten Gefässe in die untersten Gefässe, bis sie aus dem Ausflussschicht des nächsten Gefässes, bis sie aus dem Ausflussschicht des letzten austreten kann. *I* sind Gasaustrittsrohre. Durch die Anlegen von Dampfheizrohren oder durch die bei hoher Stromstärke erzeugte Wärme hält man die Flüssigkeit auf der zur Chloratgewinnung geeigneten Temperatur.

Müller (J. 1899) fand, dass bei Gegenwart von Chromsäure die Umwandlung von Hypochlorit in Chlorat eine starke Beschleunigung erfährt. Es lag die Vermuthung nahe, dass auch die Elektrolyse neutraler Chloralkalilösungen ohne Diaphragma die dabei tretenden Hypochloritmengen schneller in Chlorat überzuführen und dadurch die Reduktion bedingten hohen Stromverluste zu vermeiden seien, wenn zu dem Elektrolyten ein Zusatz von chromsaurem Kali gemacht wurde. Eine Lösung von 3 g NaCl + 0,18 Proc. K_2CrO_4 wurde bei 42 bis 50° elektrolysiert. $D_K = 0,18$, $D_A = 0,0,75$ Amp./qc, Spannung 4,1 bis 4,7 V. Nach 20 Stunden enthielt die Lösung 17,92 g wirksamen Sauerstoff = 69,6 Proc. Stromausbeute. Derselbe Versuch 10° 23 Stunden fortgesetzt, ergab eine noch bessere Stromausbeute; es hatte sich jedoch beträchtliche Mengen Perchlorat gebildet.

Wenn nach Oettel (J. 1894) Chlor von Kalilauge gelöst wird, so entsteht zunächst unterchlorigsaures Salz. Sobald das freie Alkali zum grössten Theil verbraucht ist, beginnt das Chlor auf das Hypochlorit einzuwirken, unter Bildung von Chlorat. Dieser Vorgang geht so lange fort, bis die Wärmezufuhr glatt weiter, so dass schliesslich die Flüssigkeit neutral reagiert und nur Chlorat enthält, neben etwas freier unterchloriger Säure und überschüssigem, absorbirtem Chlor. Die zunächst entstandenen Producte, KOH und Cl, vereinigen sich zu KClO. Dieses wird durch die lebhaften Bewegung der Flüssigkeit sofort überall hin vertheilt und an der Kathode in grossen Mengen zu KCl reducirt. Der Rest speichert sich auf bis zu einem Gehalt, der von den gewählten Versuchsbedingungen abhängig ist, höchstens aber im Liter 17 g KClO (bleichendes Chlor) beträgt. Auf dieses Hypochlorit wirkt nun das an der Anode entwickelte Chlor ein, wobei sich die nachstehenden Reactionen abspielen:



Die Bildung des Chlorats erfolgt also nur bei Gegenwart von überschüssigem Chlor, welches in den Process eingreift, sich aber wieder regeneriert. Ferner zeigen die Gleichungen, wie die stets vorhandene freie unterchlorige Säure entsteht, für deren Auftreten eine Anschauungsweise keine Erklärung gibt. — Nach den Versuchen muss man folgende Bedingungen aufstellen, wenn man eine möglichst günstige Ausbeute an Chlorat erzielen will: 1. das zunächst gebildete Hypochlorit muss von der Kathode fern gehalten werden, damit keine Verluste durch Reduction entstehen, und 2. der Anode darf nicht eher von der Kathode her als KHO zugeführt werden, bis das vorhandene Hypochlorit in Chlorat übergeführt worden ist.

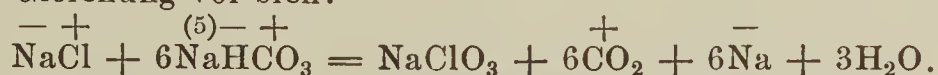
Ferner empfiehlt Oettel (J. 1895) eine 20proc. Chlorkaliumlösung mit 2 Proc. Aetzkali versetzt. Als Kathoden dienten zwei Nickelbleche, als Anode ein Platinblech. $D_a = D_k = 7$. Durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser wurde die Temperatur auf 15 bis 22° gehalten. Nach einigen Stunden war die Lösung mit $KClO_3$ gesättigt, worauf sich dieses Salz in krystallinischer Form ausschied. Ein ganz kleiner Theil desselben setzte sich an die Elektroden an.

überwiegende Menge fiel auf den Boden des Zersetzungsgefäßes, von wo es ab und zu abgibt wurde unter Nachsetzen von KCl. Es konnte so ohne alle Schwierigkeiten eine große Menge KClO_3 erhalten werden. Das ausgesogte Salz wies nach dem Absaugen und sorgfältigem Waschen mit kaltgesättigter KClO_3 -Lösung schon eine sehr hohe Reinheit auf. Einzige Nachtheil des Verfahrens beruht in der Verwendung von Platinanoden. Um möglichst Platin zu sparen, wird man mit sehr hoher Dichte arbeiten müssen. Nimmt man die Badtemperatur zu 3,3 Volt, die Stromausbeute zu 52 Proc. an, so ergibt sich für 1 Stunde und Stromstärke von 736 Volt-Amp. eine Production von 88,14 g KClO_3 , oder 1 kg KClO_3 erfordert Stromaufwand von $11\frac{1}{3}$ eff. Pferdekraftstunden.

Die Bildung des chloresäuren Natriums erfolgt im Grossen und Ganzen genau so wie Kaliumsalzes. Abweichungen zeigen sich in zwei Punkten: einmal wirkt die Gegenwart NaOH in höherem Grade chloratbildend, als die äquivalente Menge KOH ; dann aber auch fortwährend der Wasserzersetzung bewirkende Antheil des Stromes, weil das gebildete Chlor sich nicht ausscheidet, sondern, seiner Anhäufung entsprechend, in steigendem Maasse die Stromleitung mit theilnimmt. Ein wesentlich anderes Bild zeigt sich bei der Darstellung chloresäuren Calciums, wo Stromausbeuten bis zu 87 Proc. beobachtet wurden.

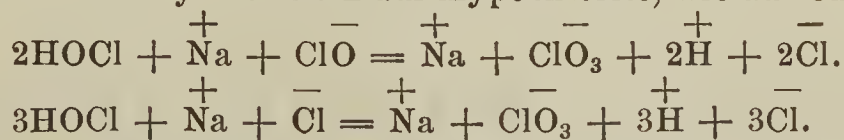
Wohlwill will ferner (J. 1898) die elektrolytische Chloratbildung auf zwei verschiedene Typen zurückführen, die theilweise neben einander herlaufen: a) Chloratbildung über Hypochlorit hinweg. Aus den zunächst entstandenen Producten, Alkalihydroxyd und Chlor, entsteht Hypochlorit, welches durch weitere Einwirkung von Chlor, z. Th. auch durch directe elektrolytische Oxydation, in Chlorat übergeführt wird. — b) Directe Chloratbildung durch unmittelbare Vereinigung von Chlor und Sauerstoff während ihrer gleichzeitigen Abscheidung an der Anode. — In neutraler Lösung vollzieht sich vorwiegend die Reaction a), in schwach alkalischer Lösung spielen sich beide Processe nebeneinander ab, in stärker alkalischer herrscht die Reaction b) vor, während a) nahezu völlig zurücktritt, überall gleiche Anodenstromdichten gesetzt. Bei den Chlorcalciumlösungen handelt es sich um die Reaction a). Dabei zeigen Versuche die Tendenz, durch freie unterchlorige Säure schwach sauer zu werden, während bei den Alkalichloridlösungen von der Lage der Elektroden und der benutzten Stromstärke abhängt, ob der Beharrungszustand bei einem geringen Ueberschuss an freiem Alkali oder an freiem Chlor eintritt.

W. Vaubel (J. 1898) hat die Beobachtung gemacht, dass unter Anwendung eines Natriumchlorids, sowie von Bicarbonatlösung als Anodenflüssigkeit und Chloridlösung als Kathodenflüssigkeit das durch den Strom nach der Anode geführte Chlor vollständig in Chlorat übergeführt wird, ohne dass sich Chlorid in nennenswerther Menge nebenbei bildet. Die Reaction verläuft folgender Gleichung vor sich:

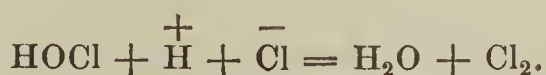


Die an der Anode sich ausscheidenden Bestandtheile mit $+$, die an der Kathode mit $-$ bezeichnet.

Versuche von Förster (J. 1899) ergaben, dass beim Einleiten von Chlor in Alkalihydrat so lange nur Hypochlorit entstand, als noch kein überschüssiges Chlor vorhanden war. Sobald solches auf, so erfolgt je nach der Hypochloritconcentration mehr oder weniger rasch vollständig ein Uebergang des Hypochlorits in Chlorat. Nur oberhalb 70° , besonders aber oberhalb 90° , kann auch ohne Chlorüberschuss eine Chloratbildung im Sinne der Gleichung $2\text{KCl} + \text{KO}_3\text{Cl}$ mit nennenswerther Geschwindigkeit von statten gehen; sie ist aber in einer Entwicklung von Sauerstoff begleitet. Die Wirkung des Chlorüberschusses auf die Hypochloritlösung beruht auf einer dadurch hervorgebrachten schwachen Ansäuerung; man kann die Chloratbildung durch geringe Säurezusätze zu neutralen Hypochloritlösungen in ganz ähnlicher Weise herbeiführen. Es wird hierbei eine kleine Menge freier unterchloriger Säure freigesetzt, und diese wirkt oxydirend ein auf Hypochlorite, wie auf Chloride:



Die dabei entstehende freie Salzsäure scheidet neue unterchlorige Säure ab oder gibt, wenn nicht genug Hypochlorit dazu vorfindet, mit noch vorhandener unterchloriger Säure Chlor:

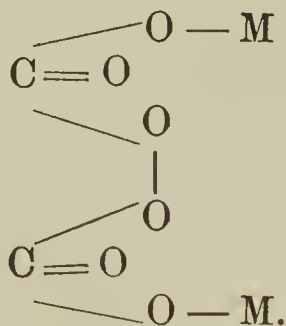


Elektrolytische Versuche ergaben, dass bei niedriger Temperatur das Hypochlorit anfangs rasch mit fortschreitender Elektrolyse ansteigt, bald aber immer langsamer zunimmt, und schliesslich seine Menge in der Lösung sich nicht mehr ändert. Dagegen ist die Chloratbildung so lange eine äusserst schwache, als die Hypochloritbildung noch ansteigt; je mehr

diese aber nachlässt, um so mehr tritt Chloratbildung auf, und von dem Augenblicke, welchem die Hypochloritmenge constant wird, verläuft die Chloratcurve geradlinig schräg nach oben, d. h. das Chlorat, als nunmehr scheinbar einziges Product der Elektrolyse in der Lösung, nimmt seiner Menge nach proportional der Zeit zu (bis der Verlauf durch Perchloratbildung gestört wird). Diese Ergebnisse lassen sich so deuten, dass das Hypochlorit als erstes Product der Elektrolyse entsteht und das Ausgangsproduct für die Chloratbildung abgibt. Je mehr die Concentration steigt, um so schneller vermag es in Chlorat überzugehen, und der Zeitpunkt, welchem an diese constant wird, ist der, bei welchem Neubildung von Hypochlorit und Verbrauch desselben sich die Waage halten. Darnach sind die für die elektrolytische Chloratgewinnung wichtigsten Umstände: 1. Unterdrückung der kathodischen Reduction durch Bildung von Kalkhydrat, oder nach Müller durch Zusatz von Kaliumchromat-Lösung); 2. schwache Ansäuerung der Lösung zur Erzeugung freier unterchloriger Säure; 3. Anwendung genügend grosser Lösungsvolumina im Verhältniss zur Stromstärke und Durchrührung der Elektrolyten, um die secundären, der Zeit bedürfenden Vorgänge möglichst vollständig zu machen; 4. Anwendung von Temperaturen von mindestens 40°, einmal zur Erreichung des soeben erwähnten Zweckes, ferner zur Ersparniss an Spannung und endlich zur Vermeidung der Perchloratbildung. — Es wird also auch ein brauchbares Chloratverfahren, wenn man einer Alkalichloridlösung Kaliumchromat zusetzt und während der Elektrolyse eine 40° warme Lösung einen langsamen Strom von Kohlensäure leitet. In der That war auf diese Weise eine Stromausbeute von 72 Proc. zu erhalten, und es wäre nicht unmöglich, diesen Betrag sich noch steigern liesse.

Perchlorate lassen sich nach Förster (J. 1898) elektrolytisch leicht aus Chloraten darstellen. Man benutzt hierzu am besten eine 50proc. Lösung von Natriumchlorat in neutraler Lösung, eine Stromdichte von 8 Amp. auf 1 qdm, eine Spannung von 4,5 Volt. Die Stromausbeute betrug bis zu 98 Proc. der theoretischen. Zusatz von Chlorkalium lässt sich das schwer lösliche Kaliumperchlorat ausfällen. In saurer Lösung entsteht ebenfalls Perchlorat, doch macht sich hier die Reductionswasserstoff des Stromes unliebsam bemerkbar; in alkalischer Lösung ging die Oxydationswasserstoff bald sehr stark zurück, weshalb die unmittelbare Gewinnung von Perchlorat aus Alkalichloriden nicht recht thunlich erscheint.

Alkalipercarbonate. Elektrolysiert man nach Constam, v. H. (J. 1897) Lösungen von Natrium- und Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft (J. 1897) Lösungen von Natrium- und Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft (J. 1897) Lösungen von Natrium- und Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft (J. 1897) Alkalicarbonaten bez. des kohlensauren Ammoniums, welche bei —10° mit den betreffenden Salzen gesättigt sind, bei Temperaturen von —10 bis —16°, so bilden sich in der Nähe der Anoden Salze mit stark oxydirenden Eigenschaften, Percarbonate, während an den Kathoden Alkalioxydhydrate bez. Ammoniak erzeugt werden. Die erzeugten Salze der Ueberkohlendensäure besitzen die allgemeine Formel:



Es wird angenommen, dass in den sehr concentrirten Lösungen die gelösten Salze partiell dissociirt sind in die Anionen MCO_3 (wobei M ein Alkalimetall bez. Ammonium bedeuten möge) und in die Kathionen M, und dass bei der Elektrolyse durch Vereinigung der in den Anodenräumen befindlichen Molecülreste MCO_3 mit einander die oben genannten Molecüle $\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_6$ der neuen Körper, der Percarbonate, erzeugt werden. Man bringt eine bei —10° gesättigte Lösung von Potasche in ein Glasgefäss, welches auf —16° abgekühlt wird. Als Diaphragma wird eine Thonzelle, als Kathode Platinblech, als Anode Platindraht oder -blech verwendet. Hierauf leitet man Strom aus beispielsweise 6 Accumulatoren durch die Lösung und regelt den Widerstand.

Es tritt keine Temperaturerhöhung ein. Die bezügliche Stromstärke beträgt nur 3 Amp., die Badspannung ist ungefähr gleich 5 Volt. Nach einiger Zeit scheidet sich aus dem Anodenraum ein bläulich gefärbtes, amorphes Salz aus, welches (wegen der kühlen Wirkung des Wassers von Zimmertemperatur) sehr rasch abfiltrirt und getrocknet werden muss. Das so gewonnene Salz ist das überkohlensaure Kalium, $K_2C_2O_6$, vermischt mit mehr oder weniger Potasche und Kaliumbicarbonat. — Bei der Darstellung dieses in der angegebenen Weise kann man die Stromdichte variiren lassen von 1 Amp. auf 1 qd Anodenfläche; auch kann man die Elektrolyse ohne Diaphragma ausführen. Die Platinelektroden lassen sich ersetzen durch solche aus anderem gegen Widerstandsfähigen Material.

Das überkohlensaure Kalium ist, wie die Percarbonate überhaupt, ein kräftiges Bleichmittel. Mit Wasser von Zimmertemperatur zusammengebracht, entwickelt es Sauerstoff und etwas Kohlensäure; mit Säuren gibt es Sauerstoff nebst Kohlensäure, stets etwas Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird; mit Kalilauge Sauerstoff allein. Wegen seiner oxydirenden Eigenschaften ist das Kaliumpercarbonat ein Bleichmittel. Es entfärbt Indigolösung und bleicht Baumwolle, Wolle, Seide, Haare, Federn. Es kann deshalb an Stelle von Kaliumpermanganat, Natriumsuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, Ammoniumpersulfat u. dgl. als Bleich- und Oxydationsmittel Verwendungen finden.

Nach Hansen (J. 1896 u. 1897) erhält man so ein Salz mit einem Gehalt von 93 Proc. an Percarbonat. Die Stromausbeute ist 2,2 bis 2,4 g festes Salz für eine Ampère-Stunde. Das gut abgesaugte Salz wird nun auf einer Thonplatte ausgebreitet und dann in einem getrockneten Luftstrom getrocknet. Man erreicht so eine schnellere Trocknung wie im Exsiccator. Nach langem Liegenlassen in letzterem enthalten Proben des Salzes noch 2 bis 4,3 Proc. Wasser, während sie nach 12stündigem Liegen in einem langsamen mit Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten Luftstrom um 0,6 bis 0,8 Proc. Feuchtigkeit mehr enthielten. Gegen Ende der Operation wurde die Luft auf etwa 40° erwärmt. Bei höherer Temperatur tritt langsam Zersetzung ein; nach 1stündigem Erhitzen in einem Luftstrom von 100° hatte der Gehalt an Percarbonat um 6 Proc. abgenommen, nach 2 Stunden um weitere 10 Proc.

Alkalipersulfate. Nach Löwenherz (J. 1895) wird Natriumsulfatlösung in eine poröse Zelle, z. B. Thonzelle gebracht, welche in einem mit Schwefelsäure gefüllten Behälter steht. Der negative Pol der Leitung befindet sich in der Schwefelsäure, der positive Pol in der Lösung des schwefelsauren Salzes. Wird nun ein geringer elektrischer Strom hindurchgeführt, so bildet sich das überschwefelsaure Salz. Man kann das schwefelsaure bez. saure schwefelsaure Salz noch mit Schwefelsäure versetzen, doch ist dies deshalb nicht nothwendig, weil die Schwefelsäure aus dem Thonzelle umgebenden Behälter durch die Wandung des letzteren diffundirt. Von Zeit zu Zeit wird zur Neutralisirung der in der Thonzelle nach Bildung des überschwefelsauren Salzes befindlichen Lösung kohlensaures Natron, und zwar in festem Zustande zugesetzt. Es sollen bei 15 Volt 3 Amp. auf 1 qd der positiven Elektroden angewendet werden. Es wurden aber auch mit 6 Amp. auf 1 qd angeblich noch dieselben Resultate erzielt. Ein poröser Thoncyliner wird in ein Gefäss von gleicher Höhe mit etwa dreifachem Inhalt gestellt. Der äussere Raum wird mit einer Schwefelsäure gefüllt, die ungefähr 1 Vol. Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser enthält; zu derselben zweckmässig von Zeit zu Zeit neue Säure gegossen bez. die ganze Säure erneuert. Die negative Elektrode wird durch das äussere Gefäss selbst gebildet, welches von Wasser her gekühlt wird. In der Thonzelle befindet sich die positive Elektrode, die zweckmässig aus einem Platindraht oder einem kleinen Platinblech besteht. Der Inhalt der Thonzelle wird ebenfalls durch Rohre gekühlt, die von kaltem Wasser durchströmt

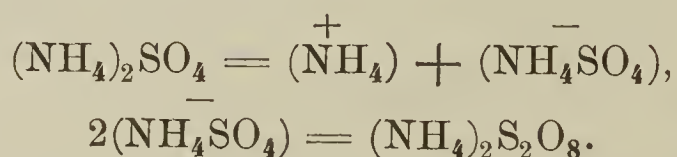
sind. In die Thonzelle wird eine gesättigte Lösung von saurem schwefel Natron bez. schwefelsaurem Natron und etwas Schwefelsäure gegossen und der Strom geschlossen. Von Zeit zu Zeit wird mit festem kohlensaurem Natron versetzt. Man kann so die Elektrolyse 12 Stunden und länger ohne Unterbrechung gehen lassen. Ist der untere Theil der Thonzelle von abgeschiedenem Natriumpersulfat angefüllt, so filtrirt man es ab bez. giesst die überstehende Flüssigkeit in eine andere Zelle.

Das Natriumpersulfat hat die Eigenschaft, bei oxydationsfähigen Körpern die Oxydation einzuleiten und ist insbesondere deshalb für diese Oxydationen von grossem Vortheil, weil das dabei entstehende Natriumsulfat keine schädlichen Einflüsse auf die zu oxydirende Masse ausübt und weil man durch entsprechenden Zusatz von Substanzen, wie Natriumcarbonat und Natriumacetat, die bei der Oxydation entstehende Schwefelsäure binden kann. Wegen der erwähnten Eigenschaften kann Natriumpersulfat für Bleicherei jeder Art, z. B. auch Zuckerbleichung, Titrirzwecke und speciell für medicinische Zwecke sowie als Antisepticum angewendet werden. Zur Erläuterung dieser Wirkung sei die Formel angeführt, nach der die Umsetzung und Zersetzung erfolgt:

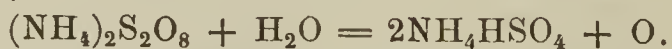


Deissler (J. 1899) will Alkalipersulfat (und Alkalipermanganat) die elektrolytische Oxydation von Alkalisulfat (und Alkalimanganat) ohne Benutzung von Scheidewänden darstellen, indem er die reducirende Wirkung des Wasserstoffs an der Kathode verhindert, dass er die Kathodenflüssigkeit von den Oxydationsproducten freihalten kann. Diesen Zweck erreicht man dadurch, dass man die Anode mit einer Lösung von spec. Gewichte und die Kathode mit einer Lösung von geringem spec. Gewichte füllt, indem man die leichtere Flüssigkeit über die schwere Flüssigkeit schichtet, dass man dafür Sorge trägt, dass dieser Zustand während der elektrolytischen Oxydation erhalten bleibt. Der verwendete Apparat besteht aus einem Gefäss, in dessen oberem Theil die Anode, im unteren Theile die Kathode sich befindet.

Nach Elbs (J. 1897) hat freie Ueberschwefelsäure keine technische Verwendung gefunden. Von den Salzen der Ueberschwefelsäure ist das wichtigste das Ammoniumpersulfat, das durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat leicht darzustellen ist gemäss der Formel:



Ammoniumpersulfat bildet weisse Krystalle, ist in trockenem Zustande selbst beständig, feucht dagegen zersetzt es sich langsam schon bei Zimmerwärme unter Abgabe von stark ozonisirtem Sauerstoff:



2 Th. kaltes Wasser lösen 1 Th. Salz; dasselbe ist aus Wasser von 60° umkrystallisirbar. — Ammoniumpersulfat mit einer Lösung von Anilinsulfat erwärmt, gibt Anilinschwarz. Eine Lösung von Natriumacetat versetzte Fuchsinlösung wird gebleicht. Eine Mangansulfatlösung wird durch Braunstein aus, gemäss der Gleichung:



Aus einer Lösung von Kaliumcarbonat wird ein dicker krystallinischer Niederschlag von Kaliumpersulfat gefällt. Kein Salz der Ueberschwefelsäure ist unlöslich, Kaliumpersulfat ist schwer-, alle übrigen Salze sind leichtlöslich. — In grösserer Menge lässt sich nur Ammoniumpersulfat vortheilhaft herstellen. Ob es als Bleichmittel zweckmässige Verwendung finden kann, ist fraglich. Dagegen hat die Fähigkeit derselben, direct Hydroxyl in den Benzolring einzuführen, technische Anwendung gefunden. o-Nitrophenol wird in alkalischer Lösung zu Nitrohydrochinon oxydirt. Analog wird Salicylsäure zu Hydrochinoncarbonsäure bez. katechincarbonensäure oxydirt (Schering); ferner Oxyanthrachinon zu Alizarin; Alizarin

Alizarinbordeaux, Alizarincyanin (Bayer & Cp.). Weiterhin ist Ammoniumpersulfat als Zusatz zum Cyankalium bei der Goldlaugerei:



Statt der langsameren Einwirkung des Luftsauerstoffs die Oxydation zu überlassen, wird es rasch und gut durch Persulfat bewirkt:



Brom.

Das Brom findet sich im Meerwasser; 1 l desselben enthält etwa 0,06 g Brom. Mutterlaugen mehrerer Salinen (z. B. Schönebeck), sowie die Mutterlauge von der Gewinnung der Stassfurter Kalisalze (S. 451) sind reich an Brom.

Nach dem Verfahren von A. Frank¹⁾ geschieht die Destillation der Brommutter mit Braunstein und Schwefelsäure in grossen würfelförmigen Steingefässen von 100 l Inhalt. In einiger Entfernung von dem Boden ist eine durchlöchernte Platte von demselben Stein eingefügt, auf welcher der Braunstein in nussgrossen Stücken aufgeschichtet wird. Die Steinkufe wird durch eine Platte von demselben Stein geschlossen, welche mittels eines über eine Rolle geschlungenen Seiles mit einem Gewicht gehoben wird. In dieser Platte sitzt ein dickes Steinzeugrohr für die Abfuhr von Wasserdampf; sie ist überdies mit einem Mannloch sowie mit einer Oeffnung zum Eingiessen der Bromlauge und der verdünnten Schwefelsäure versehen. Die Beschickung mit Bromlauge und Schwefelsäure erfolgt durch eine der Oeffnungen in dem Steindeckel, welche unmittelbar nach dem Einfüllen durch Thonballen geschlossen wird. Sobald der Apparat in geeigneter Weise „verstopft“ ist, lässt man den Wasserdampf einströmen und alsbald entweichen reichliche Mengen von Bromdämpfen durch das in die zweite Oeffnung der Steinplatte eingefügte Rohr, welches nach einer von kaltem Wasser umspülten Kühlschlange aus Stein besteht, in welcher sich das Brom verdichtet. Das untere Ende der Kühlschlange ist mittels eines gebogenen Glasvorstosses in die mittlere Tubulatur einer grossen Woulff'schen Flasche, in welcher sich Brom und Bromwasser anreichert.

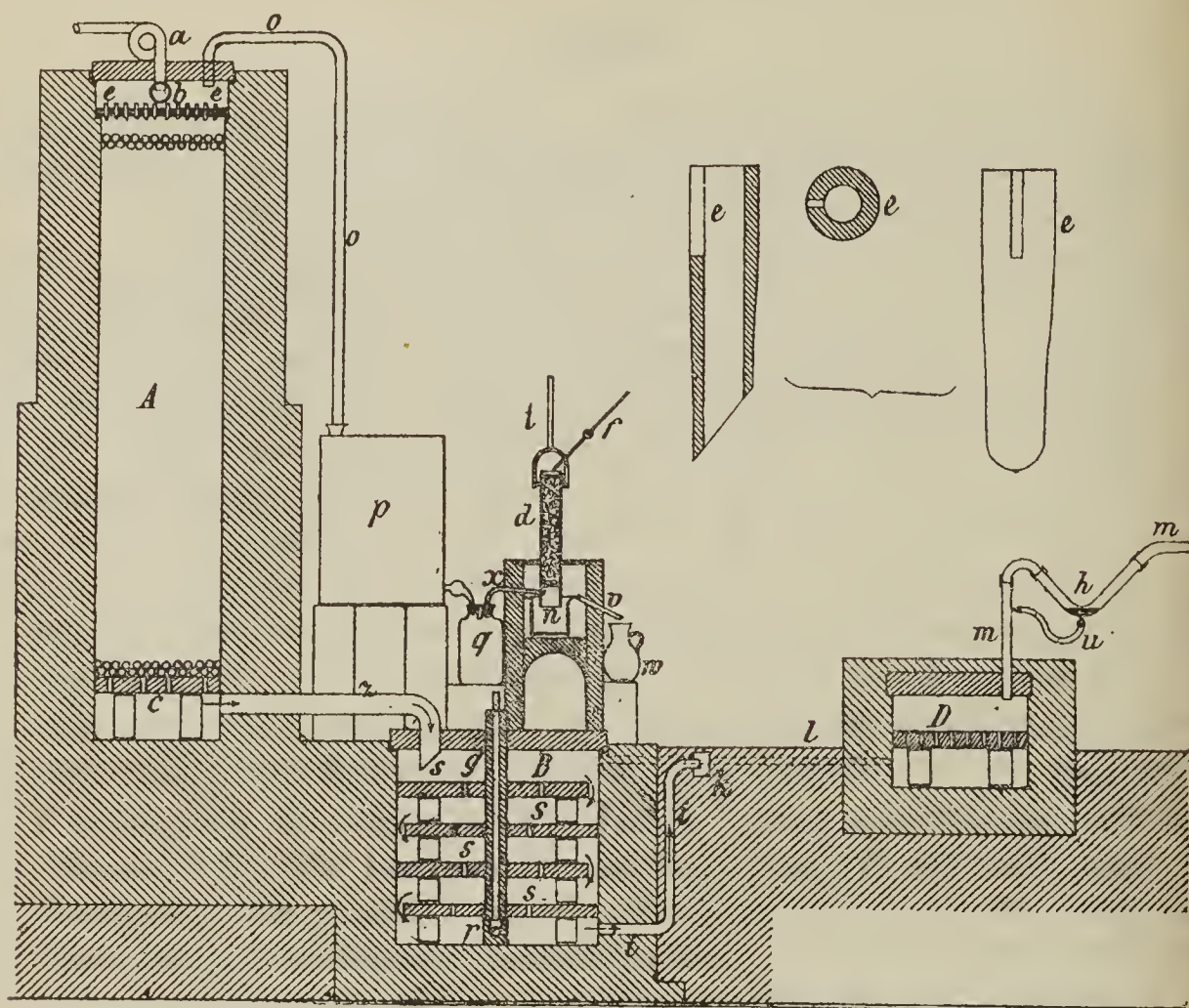
Bei dem von den Vereinigten chemischen Fabriken in Leopoldshall verwendeten Apparate fliesst die heisse, Brom haltige Lauge durch das mit hydraulischem Druck versehene Rohr *a* (Fig. 498 S. 562) zunächst in eine quer durch die ganze Höhe des Thurmes *A* reichende Trommel *b* aus Thon oder Sandstein, welche an jeder Seite mit einer Reihe schräg nach unten gerichteter Löcher versehen ist. Unter dieser Trommel befindet sich eine dicht eingekittete, wagrechte Sandsteinplatte *c*, in welcher sich conisch geformte, unten schräg abgeschnittene, oben mit einem Schlitz versehene Thonröhren (Fig. 499) mit der schrägen Spitze nach unten eingekittet sind, so dass der obere Theil frei und in gleicher Höhe hervorragt. Die Röhren sind so dicht, dass jeder aus den Oeffnungen der Trommel *b* austretende Flüssigkeitsstrahl in der Mitte zwischen zwei Reihen der Röhren trifft. Die Lauge vertheilt sich gleichmässig über die Platte, fliesst durch die Schlitz der Röhren und von deren Spitzen in Strahlen auf die den Thurm nahezu bis oben anfüllenden Kugeln. Die entweichenden Dämpfe werden durch Rohr *o* der in dem Kühlgefäss *p* stehenden Thonröhre zugeführt und das verflüssigte Brom sammelt sich in der Flasche *q*. In dem unteren Theil *B* liegen vier an 3 Wänden dicht anschliessende, an der 4. Wand dagegen einen schmalen Schlitz lassende Sandsteinplatten *s* über einander. Die Schlitz be-

¹⁾ J. 1871, 292; 1880, 328; 1883, 369.

finden sich abwechselnd an zwei gegenüber liegenden Wänden; ausserdem ist die Platte mit einer Reihe kleiner Löcher versehen. In der Mitte des Apparates steht oben mit der Dampfleitung in Verbindung zu setzender, sämtliche Platten durchdringender, durchbohrter Sandsteinstutzen *g*. Derselbe setzt sich auf einen an

Fig. 498.

Fig. 499.



liegenden und quer durch den Apparat reichenden, ebenfalls mit Bohrung in der Richtung und ausserdem mit in regelmässigen Entfernungen angeordneten Seitenöffnungen versehenen Sandsteinstutzen *r* dicht auf. Die durch den Thurm *A* rieselnde Flüssigkeit sammelt sich unter dem Siebboden *c*, gelangt von hier durch Rohr *z* in den Apparat und fliesst nun im Zickzack in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung von oben nach unten über sämtliche Platten, um vom Boden ab durch das aufsteigende Rohr in den Abflusskanal *k* zu gelangen. Der Apparat ist also fortwährend etwa bis zur Spitze des Rohres *z* mit Flüssigkeit angefüllt. Gleichzeitig wird durch Rohr *l* gespannter Wasserdampf zugeleitet, welcher die Lauge beständig im Sieden erhält. Die entwickelten Dämpfe steigen vorzugsweise durch die Löcher der Platten *s* nach unten und zwingen so die Lauge, ihren Weg über die Platten fort durch die Schlangen zu nehmen. Durch den Apparat wird die Lauge von anhängenden geringen Mengen Chlors und Broms vollständig befreit. Die Dämpfe sammeln sich in dem oberen Theile des Apparates, vermischen sich dort mit dem durch das punktierte Rohr *l* aus dem Waschapparate *D* zugeführten Chlorgase, steigen durch das genügend freien Querschnitt bietende Rohr *z* in den Thurm *A* zurück und durchströmen denselben von unten nach oben. In das Gefäss *n* taucht ein mittels Bügel *t* drehbar aufgehängtes Thonrohr *d* ein. Oberhalb der Einmündung des Rohres liegt ein durchlöcherter Boden und darauf bis oben hin eine Füllung von Eisenplatten. Diese sind mit einem zweiten Siebboden bedeckt, auf welchen durch Rohr *q* ein schwacher Wasserstrahl geleitet wird. Die nicht im Kühler *p* verdichteten Dämpfe

n nun von unten in die durch Wasser berieselten Eisenspäne; alles Chlor und wird absorbiert und die abtropfende Lauge fliesst durch Rohr *v* fortwährend in fass *w*, während Luft und Wasserdämpfe aus der oberen Oeffnung des Rohres *d* entweichen. Zur Erlangung des unbedingt erforderlichen gleichmässigen Stromes ist in die mit dem Chlorentwickler verbundene Rohrleitung *m* ein recht gebogenes, an seiner tiefsten Stelle mit einem Tubus versehenes Glasrohr *h* eingelegt, so dass die sich während des Betriebes hier angesammelte geringe Menge sirten Wassers durch den mit der Tubulatur verbundenen Kautschukschlauch *u* in Waschapparat *D* fliesst.

zur Darstellung von Brom aus Carnallitmutterlaugen vermischte Salzbergwerk Neustassfurt (J. 1889) dieselben mit Magnesiableichflüssigkeit, die sie durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser vertheilte Magnesia gewonnen setzte eine Säure zu und destillirte das Brom durch Einströmung von Wasser ab:



Das neue Verfahren desselben Salzwerks (J. 1899) besteht darin, dass man Brom durch eine abzumessende und somit genau zu regelnde Menge flüssigen Chlors erhält. Bei allen bisher üblichen Verfahren arbeitet man mit einem Ueberschuss an Chlor, was bei der Bromgewinnung mittels flüssigen Chlors vermieden wird. Das Chlor wird an seinem Erzeugungsorte in bekannter Weise comprimirt und in flüssiger Form in stählernen Flaschen nach der Bromfabrik gebracht. Hier wird einer gemessenen Lauge, deren Bromgehalt bestimmt wurde, genau die zum Freimachen des Broms erforderliche Menge Chlor zugesetzt. Das Abmessen des Chlors geschieht am besten in der Weise, dass man an die Chlorflaschen ein pipettenförmiges, starkwandiges Glasgefäss anhebt, das auf der einen Seite mit einem Gewinde, auf der anderen mit einem Hahn versehen ist, und dann daraus die so genau gemessene Menge Chlor der Lauge zufließen lässt. Enthält z. B. das Glasgefäss 1 l Chlor vom spec. Gewicht 1,33, so werden 3 kg Brom freigemacht; bei einem Gehalt von 3 g Brom im Liter Lauge ist mithin das Bromquantum auf 1 cbm zu bemessen. Man kann auch das Chlor in getheilte Glasgefässe füllen und so einer bestimmten Laugenmenge das berechnete Chlor zumessen. Die Vermischung des Chlors mit der Lauge geschieht leicht dadurch, dass man ersteres durch Glas-, Thon- oder Steinröhren am Boden des mit Lauge gefüllten Gefässes eintreten lässt. Das Abdestilliren des Broms erfolgt dann in bekannter Weise durch directen Abdestilliren. Es ist auch möglich, in mit Kugeln u. s. w. ausgesetzten Thürmen das Mischen und Abdestilliren vorzunehmen.

Nach Kossuth (J. 1899) hat sich gezeigt, dass bei der elektrolytischen Gewinnung von Brom aus Laugen der Chlorkaliumfabriken, welche neben überaus grossen Mengen Chloriden nur geringe Mengen Bromide (als Brommagnesium) enthalten, die Anwendung der Diaphragmen überflüssig ist. Die angewendeten Endlaugen der Chlorkaliumfabriken hatten folgende Zusammensetzung: etwa 40 Proc. Chlor-magnesium, 0,5 bis 1 Proc. Chlornatrium, 0,5 bis 1 Proc. Chlorkalium, 2 bis 4 Proc. kohlensaure Magnesia, 0,2 bis 0,3 Proc. Brom, welches sich als Brommagnesium vorfindet. Elektrolysiert man diese Lauge ohne Vorrichtung zur Trennung der Kathoden- von der Anodenlauge, wobei man durch zweckmässige Circulation letztere beiden Lauge vermischen lassen kann, so ist die Elektrolyse leicht so zu leiten, dass alles Brom freigemacht wird und auch in solchem Zustande verbleibt, ohne sich zu Bromsauerstoffsalzen umzusetzen. Die Zersetzung der Lauge kann demnach in ähnlichen Apparaten erfolgen, welche zur Darstellung von Bleichflüssigkeiten in Anwendung sind. Das freigemachte Brom setzt sich zum grössten Theile mit dem in der Lauge noch nicht zersetzten Brommagnesium unter Freiwerden von Brom zu Chlormagnesium um. Das freigemachte

Brom bleibt in der Lauge gelöst und wird dann in einem besonderen Destillationsapparat durch Destillation gewonnen.

In einem wasserdichten, offenen Holzkasten, innen 2 m lang, 0,73 m breit und 0,73 m hoch, wurden z. B. Kohlenelektroden eingebaut. Die Elektrodenwände waren 70 cm breit, 25 cm hoch und 1,8 cm dick. Die Wände bestanden aus einzelnen Stücken, welche dicht ohne eine Verbindung an einander gestellt waren. Nur die Theile der ersten und letzten Elektroden waren, unter einander elektrisch gut leitend, oben durch Metall verbunden, und es war eine dieser Wände mit dem positiven, die andere mit dem negativen Pol der Elektricität verbunden. Die einzelnen Elektrodenwände wirkten demnach nach dem Princip des Mittelschalters, indem die eine Seite einer Elektrodenwand die Eigenschaften einer Kathode, die andere diejenigen einer Anode zeigte. Die Elektrodenwände hatten einen Abstand von 13 mm und waren im Interesse einer vollständigen Circulation der Lauge abwechselnd an der Seitenwand des Kastens angelehnt, so dass zwischen ihr und der anderen Seitenwand ein Raum von 3 cm blieb. Die zu zersetzende Lauge fliesst, ihren Weg zwischen den Elektrodenwänden hindurch nehmend, durch den Kasten zunächst in einen Behälter, in dem sie sich vollständig klärt von dem Magnesiumhydroxydschaum, um dann je nach Bedarf in Destillationsgefässe abgelassen zu werden. — Die Zersetzung erfolgt zweckmässig bei einer Spannung von 3 bis 3,5 Volt, so dass bei 30 hintereinander geschalteten Elektroden mindestens $3 \times 30 = 90$ Volt Spannung angewendet wurden. Bei dieser Spannung betrug die Stromausbeute, bezogen auf frei gemachtes Brom, 50 Proc. der theoretischen, während bei Anwendung geringerer Spannung bedeutend weniger betrug. Erforderlich ist es, dieser Stromstärke entsprechend, die Menge der Lauge, welche den Zersetzungsapparat durchfliesst, zu bemessen. Wenn zu viel Lauge durchfliesst, wird nicht genügend Brom frei gemacht, und das Durchfliessen zu geringer Laugenmengen entstehen Bromverluste durch Bildung von Bromwasser. — Von der Temperatur der zu zersetzenden Lauge war der Erfolg unabhängig, da innerhalb der Grenzen von 16 bis 75° gleiche Ampèrestunden gleiche Mengen Brom lieferten, nämlich 1 g Brom pro Stunde 1,5 g. Bei einer Lauge von 60° Wärme war die Stromstärke und somit auch die Menge des Broms etwa doppelt so gross als bei Lauge von 20° Wärme. Die Stromstärke betrug bei 25 bis 30 Ampère und bei 60° 60 bis 65 Ampère und die Elektrodenfläche 17,5 qdc.

Rohbrom enthält noch etwas Chlor; es wird in Glasretorten rectificirt.

Das Brom wird in Stassfurt und Langelsheim in starken Glasflaschen von 2,5 k verpackt. Die gut eingeriebenen Stöpsel werden mit Schellack vergossen, dann mit Thonkitt lutirt und mit Pergamentpapier verbunden. Stassfurt und Leopoldshall liefern jährlich etwa 500 t Brom, Nordamerika etwa 200 bis 300 t.

Eigenschaften und Anwendungen des Broms. Brom ist in Wasser leicht löslich, leichter in einer Lösung von Bromkalium, in Bromwasserstoffsäure und in Salpetersäure (in letzterer bis zu 13 Proc.). 100 Th. Bromwasser enthalten bei 15° 3,226 Th. Brom. Brom löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelwasserstoff und Bromwasserstoffsäure. In wässriger Schwefligsäure löst es sich ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Br} = \text{SO}_3 + 2\text{BrH}$) zu Bromwasserstoffsäure; es siedet bei + 63° und erstarrt bei — 7°. Brom (besonders Bromkalium) wird ähnlich dem Jod in der Photographie und als Arzneimittel, ausserdem (in Form von Bromamyl und Brommethyl) zur Erzeugung gewisser Theerfarben (z. B. für Hofmann'sches Violett und Eosin) verwendet.

Jod.

Jod findet sich im Meerwasser und gelangt von da in die organischen Theile der Seealgen oder Tange. Auch der rohe Perusalpeter enthält Jod; in grossen Mengen findet es sich in einigen Salzsoolen.

Jod wurde 1811 von Courtois in Paris in der aus Varech erhaltenen Lauge entdeckt und von Gay-Lussac untersucht. Die erste Jodfabrik wurde 1824 von Tissier in Bourges angelegt. Kuhlmann in Lille stellt bei der Fabrikation von Superphosphat Phosphoriten Jod als Nebenproduct dar.

Der Hauptsitz der Jodfabrikation ist Glasgow in Schottland und im Departement Finistere in Frankreich, ferner in Asturien (Spanien). In Südamerika stellt man bedeutende Jodmengen in der Provinz Tarapaca in Peru und in Antofagasta im Staate Bolivia aus den Mutterlauge der Salpeterfabriken dar.

Zur Herstellung von Jod laugt man die Asche der Tange, Kelp oder Varech (S. 458) mit Wasser aus. Durch Eindampfen und Abkühlen der

man nach und nach daraus Kaliumsulfat, Chlorkalium und Kochsalz. Die Mutterlauge davon wird in flachen Gefässen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei heftiger Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ein dicker Schaum aus Schwefel sich bildet, der abgeschöpft, getrocknet und in den Handel gebracht wird. Wenn die Gase entwichen sind, setzt man zu der Flüssigkeit noch mehr Schwefel und eine entsprechende Menge Braunstein und destillirt das Jod ab. — In der Jodfabrik von Paterson in Glasgow verwendet man zum Destilliren des Jods einen guss- oder halbkugelförmigen Kessel von etwa 1,3 m Durchmesser, auf welchem sich ein eiserner Deckel mit zwei Helmen von Steinzeug befindet, welche letztere die Joddämpfe durch Systeme von thönernen Vorlagen führen. In Cherbourg gewinnt man das Jod aus der Lauge durch Einleiten von Chlorgas: $\text{MgJ}_2 + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2 + \text{J}_2$. Dabei wendet man genau die zur Zersetzung des Jodmagnesiums nothwendige Menge Chlor an. Besser geschieht die Abscheidung des Chlors durch Kaliumchlorat. — In einem neueren Verfahren destillirt man die Jodkalimetalle mit Eisenchlorid, wobei alles Jod übergeht:



Das Jod ist in Wasser sehr wenig löslich und fällt als schwarzes Pulver zu Boden. Das abgeschiedene Jod wird von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt, zum Abgießen in ein thönernes, mit Löchern versehenes Gefäß gebracht und auf Fließspappe ausgebreitet vollends getrocknet. Dabei muss die Anwendung von Metall vermieden werden. Das so erhaltene Jod wird durch Sublimation gereinigt. In eine Thonretorte giebt man ungefähr 20 k Jod, umschüttet sie vollständig mit Sand, damit sich kein Jod an dem oberen Theile niederschlägt und den Retortenhals verstopft. Der Retortenhals führt in Vorlagen, in welchen sich das Jod krystallinisch ansetzt. 1 t Kelp gibt 1 k Jod.

Nach E. Allary und J. Pellieux werden die nach Abscheidung des Chlorkaliums und kohlensauren Kaliums erhaltenen Varemutterlaugen eingedampft und zur Oxydation der Jodverbindungen geröstet. Der Rückstand wird ausgelaugt, die Lösung eingedampft, gewaschen und mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wird abdestillirt, der aus Jodkalium und Natrium bestehende Rückstand in gesättigter Lösung mit einer, dem Gehalt an Jodnatrium entsprechenden Menge kohlensauren Kaliums versetzt und Kohlensäure eingeleitet. Nach der Reaction: $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaJ} = 2\text{KJ} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ bildet sich Jodkalium und kohlensaures Natrium, welches durch die Kohlensäure in Bicarbonat übergeführt wird und sich ausscheidet. Die zurückbleibende Lösung von Jodkalium wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Abscheidung der überschüssigen Menge Chlornatrium aus Alkohol umkrystallisirt (J. 1881). Pellieux empfiehlt die Algen mit einer Lösung von Potasche zu tränken, damit beim Veraschen möglichst wenig Jod verloren geht. Die erhaltene Asche wird mit dichromsaurem Kalium auf Rothglut erhitzt:



Die Ausbeute soll weit grösser sein als beim Behandeln mit Chlor. Das von Stanford 1862 vorgeschlagene Verfahren (S. 458) wird in der British Seaweed Company in Dalmuir bei Glasgow ausgeübt. — Da bei der gewöhnlichen Behandlung der Algen sehr viel Jod ausgelaugt und weitere Mengen beim Veraschen verflüchtigt werden, so empfiehlt Pellieux die frischen Algen gähren und dann im Schachtofen veraschen (J. 1880).

Der rohe südamerikanische Salpeter aus Peru und Bolivia enthält bis 0,175 Proc. Jod als Natriumjodat, in geringer Menge als Jodnatrium und Magnesium. Die beim Raffiniren des Rohsalpeters (S. 568) fallenden Mutterlaugen werden auf Jod verarbeitet, indem man in die Lauge Schwefligsäure leitet, bis das ausgeschiedene Jod sich wieder zu lösen beginnt. Neuerdings giebt man der Salpetrigsäure den Vorzug vor der Schwefligsäure. Das abgeschiedene Jod wird getrocknet und durch Sublimation gereinigt. Das in der Flüssigkeit in Form von Jodmetallen noch enthaltene Jod wird mit Hilfe von Chlor ausgefällt. 1 l der beim Raffiniren des Perusalpeters fallenden Mutterlauge enthält 2,3 bis 4,8 g Jod.

In der Fabrik von Peruana, Prov. Tarapaca in Peru, haben die concentrirten Mutterlaugen vom Natronsalpeter im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Natriumnitrat	28 Proc.
Chlornatrium	11
Natriumsulfat	3
Magnesiumsulfat	3
Natriumjodat	22
Wasser	33

Die Menge der zur Fällung nöthigen Natriumbisulfatlösung richtet sich nach dem Gehalt der Mutterlauge an Jod und führt man eine innige Mischung beider in ein Rührwerk herbei. In Form eines schwarzen Schlammes setzt sich der grösste Theil des ausgefällten Jods am Grunde des Bottichs ab. Flocken von Jod, welche an die Oberfläche gelangen, werden mit hölzernen Schöpflöffeln entfernt und in Klärbottiche gebracht. Die von Jod zum grössten Theil befreite Mutterlauge wird in einen liegenden Behälter abgelassen und zunächst auf Nitrat verarbeitet. Die dabei fällende Mutterlauge wird wieder auf Jod verarbeitet. In Klärbottichen wird der im Fällbottiche abgelagerte Jodschlamm mehrere Male mit reinem Wasser gewaschen, dann wird filtrirt und werden durch Pressen in einer Filterpresse 0,2 m dicke Kuchen erzeugt. Dieses Rohjod enthält 80 bis 85 Proc. reines Jod, 5 bis 10 Proc. flüchtige Bestandtheile und 5 bis 10 Proc. Wasser. Aus einer eisernen Retorte, mit 8 Vorlagen aus Steingut verbunden ist, wird das rohe Jod destillirt. Jede der Vorlagen hat eine Länge von 0,9 m und einen Durchmesser von 0,75 m. Die Vorlagen sind mit einem hölzernen Deckel geschlossen, welcher, wie überhaupt alle Fugen der Vorlagen, mit Thon verkittet ist. Das bei gelindem Feuer destillirte Jod wird in kleine ausgepichte Tonnen verpackt.

Zur Verarbeitung der Caliche in einer der grössten Salpeterfabriken der Wüste Atacama kommt nach Buchanan (J. 1893) die durch Steinbrecher zerklüftete Salzmasse in grosse Auslaugekästen mit Dampfheizröhren nach Shank'scher Methode zu fließen. Die erhaltene Lösung wird, wenn sie 110° Tw. bei 120° zeigt, abgezogen und fliesst in die Krystallisirbehälter. Hat die Flüssigkeit nicht mehr die erforderliche Stärke, so wird sie in den nächsten mit frischer Caliche beschickten Behälter geführt, und wenn sie sehr schwach ist, lässt man sie durch den Zapfen am Boden in ein Gefäss abfliessen, aus welchem sie in das Siedehaus zurückgepumpt wird. Der Rückstand aus den Behältern wird durch die Mannlöcher entleert. Die Anlage besteht aus 16 Behältern, von denen je 4 einen Satz bilden. Da nicht alle Mutterlauge in den Krystallisirbehältern auf Jod verarbeitet werden kann, so gelangt ein Theil derselben, der reichlich Jodat enthält, in die Kochkessel zurück, wo sie mit Flüssigkeit, welche aus dem Jodhause kommt und Jodid enthält, zusammentrifft. Es erfolgt hierbei Zersetzung unter Freiwerden von Jod, das dampfförmig entweicht und Luft und Dampf oberhalb des Kochkessels purpurn färbt. Die Krystallisirpfannen sind 3 m breit, 3,7 m lang und 0,5 bis 1 m tief. Nach vollendeter Krystallisation lässt man die Mutterlauge aus dem Jodhaus ab und wirft das Salz auf schräge Bühnen, von wo die Mutterlauge in die Pfannen zurückfliesst. Zum Auswaschen der Mutterlauge wird 1- bis 2mal mit Wasser übersprengt, an der Sonne getrocknet und zur Verschiffung an den Hafen gebracht. Die mittlere Zusammensetzung ist:

Natriumnitrat	96,75 Proc.
Wasser	2,1
Chlornatrium	0,75
Sulfate	0,3
Unlöslich	0,1

Das Jod wird aus den Mutterlaugen, welche im Liter etwa 3 g Jod enthalten, mit Natriumbisulfit abgeschieden:



Die Herstellung desselben erforderliche Soda wird durch Erhitzen von 6 Th. Salpeter, 1 Th. Kohle und Auslaugen gewonnen; die Lösung wird mit durch Verbrennen von Schwefel hergestellter Schwefligsäure gesättigt. Da die Laugen neben Jodat auch Jodid enthalten, so verwendet man vortheilhaft zur Fällung eine Lösung, welche neben Natriumbisulfit 1 Th. Monosulfit enthält:



Nach stündigem Stehen lässt man die klare Flüssigkeit in grosse Behälter abfließen. Die Lösung enthält jetzt etwa 0,3 g Jod im Liter gelöst, theils frei, theils als Jodid. Da das Jod immer wieder benutzt werden muss und mittels Metallpumpen durch Eisenröhren geleitet werden muss, so muss das freie Jod entfernt werden. Man setzt daher der genau bestimmten Menge eines Gemisches gleicher Theile Natriumbisulfit- und Natriummonosulfitlösung zu:



Die Mutterlauge in das Kochhaus zurückgeführt. Das gefällte Jod wird in Eimer geschöpft und in etwa 1,3 m hohe Fässer geworfen, welche etwa 1 m vom Boden einen mit Sackleinwand überzogenen falschen Boden haben. Nach Abtropfen des Jods wird es in Sackleinwand eingeschlagen, in einer Schraubensackpresse einem starken Druck ausgesetzt; die so erhaltenen harten Kuchen enthalten 65 Proc. Jod neben Wasser, Kieselsäure und Gyps. Es kommt nun zur Sublimation in eisernen Retorten, welche durch ein kleines Kohlenfeuer erhitzt werden. Jede Retorte fasst etwa 500 k Rohjod. Die Retorte ist mit einer Reihe von 8 Steingutcondensatoren verbunden, welche aus 8 Röhrenstücken von 1 m Länge und 0,5 m Durchmesser bestehen. Die Verbindungen sind mit Thon lutirt, die letzte Röhre ist mit einem flachen Holzstück geschlossen. Die Sublimation dauert etwa 5 Tage, worauf das Feuer entfernt und erkalten lässt. Die Condensatoren enthalten 330 bis 350 k Jod.

Das aus den Mutterlaugen mit Hilfe von Natriumbisulfit (oder Ferrosulfat und Kupfersulfat) gefällte Jod kommt auch in Form von Kupferjodür aus Peru in den Handel. Das Kupferjodür wird gewöhnlich auf Jodkalium verarbeitet, indem man es durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoffsäure und Schwefelkupfer zersetzt und erstere mit Kaliumcarbonat neutralisirt.

Eigenschaften und Anwendung. Jod löst sich etwas in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Jodwasserstoffsäure, Jodkalium, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, einer wässrigen Lösung von Schwefligsäure und einer Lösung von thioschwefelsaurem Natrium. Die Lösung färbt Stärke blau. Nach den Angaben von Wanklyn (1872) enthält käufliches Jod pro 100 g:

	gutes	geringes
Jod	88,61	76,21
Chlor	0,52	0,88
Asche	0,72	1,11
Wasser	10,15	21,80
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Man wendet das Jod zur Bereitung des Jodquecksilbers, des Jodkaliums (J. 1897, 467) und anderer Jodpräparate an; ferner zur Herstellung gewisser Theerfarben, so z. B. des Jodblaus, Jodgrüns, sowie des blaustichigen Eosins (Tetrajodfluoresceïnnatrium), zur Bereitung von sauren Cyanins, u. A.

Den Ertrag der Jodproduction in den Salpeterwerken schätzt man auf jährlich 400 t. Island und Irland liefern aus Seetang jährlich etwa 130 t, Frankreich 50 t Jod.

Salpetersäure und Nitrate.

Natriumsalpeter, Natriumnitrat, Chilisalpeter, Perusalpeter, NaNO_3 findet sich in dem mittleren Theile der regenlosen Westküste (*costa seca*) Südamerikas in reichlichsten Menge etwa zwischen 18° und 27° s. Br.; die Hauptfundstätten liegen in den südlichsten Theile Perus, in der Provinz Tarapaca und in dem pflanzenlosen Districte Bolivias, der Wüste Atacama in Lagern von 0,25 bis 4 m Dicke. Der Salpeter ist anscheinend aus Seetang entstanden.

Der mittlere Gehalt des zur Verarbeitung kommenden Rohstoffes (Caliche) ist:

bei bester Qualität	40 bis 50 Proc.	Natronsalpeter
bei mittlerer	30 „ 40 „	„
bei geringer	17 „ 30 „	„

Daneben enthält der Caliche, ausser in Wasser unlöslichen erdigen Verunreinigungen, Gesteinstrümmern, Sand und Thon, als Hauptbestandtheil wechselnd 10 bis 60 Proc. Chlorcalcium, ausserdem schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, schwefelsauren Kalk, Magnesiumsalpetersaures Kali, ein wenig jodsaures Kali und zuweilen borsäure Salze.

Der Caliche kommt in der Prov. Tarapaca in 0,5 bis 3 m Tiefe unter der Erdoberfläche vor. Die Oberfläche der Salpeterlagen bildet gewöhnlich eine Schichte gypshaltiger Sand (*Chuca*), untergebetet in diese obere Schicht finden sich viele lose Krusten und derbe Stücke von grauer Farbe, zum grössten Theil aus Anhydrit bestehend. Dieselben zeigen auf der Bruchfläche oft eine Ähnlichkeit mit Steingutmasse, weshalb man sie *Loza* (Steinzeug) nennt. Darunter liegt ein feinkörniges Conglomerat von Thon, Kies, Feldspath-, Porphyr-, Grünsteintrümmern, verkittet durch schwefelsauren Kalk, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia und Chlornatrium, *Costra* genannt. Sie geht nach der Tiefe zu in eine andere über, in welcher neben Sulfaten Chlornatrium und Chlormagnesium vorwiegen und bereits einige Procente Salpeter enthalten sind. Das Aeussere dieser Schicht gleicht einem gefrorenen wasserhaltigen steinigem Erdreich, daher *Congelo* (Zusammengefrorenes). Fehlen im Congelo die steinigen und kiesigen Bestandtheile und bilden feinkörnige Felstrümmern mit Thon und Sand vermischt, die in Wasser unlösliche Grundlage der im Uebrigen aus den erwähnten löslichen Salzen bestehenden derben Masse, so heisst dieselbe *Banco*.

Unter dem Congelo findet sich der Rohsalpeter (*Caliche*). Seine Färbung wechselt zwischen schneeweiss, schwefelgelb, citrongelb bis orangefarben (durch chromsaures Salz gebildet), violett, reinblau, auch braun. Ausserdem kommt er graubraun in allen Tönen vor, je nach dem Grade der Verunreinigung mit Erde, Sand, Kies, Thon und Gesteinstrümmern. Unter dem Caliche findet sich ein hellbrauner loser, theils mehlig, theils grandiger Thon, welcher mit flimmernden Anhydritkrystallen durchsetzt ist, *Coba* genannt. Unter derselben Schicht erfahrungsmässig kein Salpeter vor. Es ist daher die *Coba* eine wichtige Schicht für die Bohrarbeiten.

Grosse Abweichungen hiervon finden sich namentlich in den südlicheren Distrikten, wo an einigen Stellen nachweislich höher gelegene ältere Salpeterbildungen durch Wasser theilweise wieder aufgelöst und viele Meilen weit nach tiefer gelegenen Becken geführt worden sind, wo sie sich neuerdings durch Verdampfung ausgeschieden haben. (*Salar del Carmen* bei Antofagasta).

In der *Oficina Rosario*¹⁾ werden bei einer täglichen Production von etwa 880 t Rohmaterial durchgesetzt. Dasselbe wird in 5 Brechmaschinen zu Stücken gebrochen, fällt in trichterförmige Wagen mit nach unten sich öffnenden Thüren, in denen es auf Schienenwegen über die zur Laugerei dienenden Kochkessel gefahren und in dieselben entleert wird. Die Kochkessel sind sehr verschieden in Grösse, Form und Einrichtung. Die *Oficina Rosario* besitzt deren 12 von je 65 cbm Inhalt, die unter sich verbunden arbeiten und in verschiedener Weise gekuppelt werden können; gewöhnlich aber in zwei Systemen von je 6 Abtheilungen arbeiten. Die systematische Laugerei wird im Wesentlichen nach der von *Shanks* in der Sodafabrikation eingeführten Methode betrieben (S. 469), mit einigen der Natur des Rohmaterials angepassten Abänderungen. Man erzeugt in einer Operation, bei kräftiger Dampfschleppheizung, gesättigte zur Krystallisation geeignete Lauge (etwa 1,55 spec. Gew. bei 110° C. zeigend), welche nach viertägiger Abkühlung für 1 cbm etwa 550 k krystallisirten Salpeter liefert. Die heisse Lauge fliesst durch Kanäle nach den schmiedeeisernen Krystallisirpfannen, deren jede einer täglichen Production von 350 t etwa 230 Stück von je 14 cbm Inhalt erforderlich sind.

1) Ein Modell derselben befand sich 1890 auf der Bremer Ausstellung.

man lässt die erkaltete Mutterlauge abfliessen und schaufelt nach zwölfstündigem Ab-
den auskrystallisirten Salpeter auf schräge mit Eisenblech belegte Trockenbühnen, wo
ere 4 Tage verbleibt, während der Rest der Mutterlauge abtropft. Von den schrägen
ebühnen gelangt er in die sogenannte *Cancha*, den Vorrathsraum mit glatter cemen-
ohle, wo er weitere 14 Tage trocknet und dann in Säcken von etwa 3 hk Inhalt zum Ver-
telangt.

ie aus den Krystallisirpfannen ablaufende Mutterlauge (*Agua vieja*) wird wieder
umpt und tritt nach der Gewinnung des Jods (S. 565) den Kreislauf mit der Auslaugung
ohstoffes aufs Neue an. Die Volumverminderung, welche die Lauge erleidet durch das
kallisiren des Salpeters durch Verdunstung und durch die der Abkühlung entsprechende
tion wird ausgeglichen durch neue Mengen Lauge, welche man durch Auswaschung der
nde gewinnt, sobald letztere keine Lauge von zur Krystallisation geeigneter Stärke
efern (*relaves*). Es werden bei richtig geleiteter Fabrikation also keine Ueberschüsse von
n Laugen erzeugt, welche durch Verdampfung zu concentriren wären. Der hergestellte
er enthält etwa

95,0	Proc.	salpetersaures Natron,
2,0	„	Kochsalz,
0,6	„	Sulfate u. dgl.,
0,1	„	Unlösliches,
2,3	„	Feuchtigkeit.

ässt man die heisse Lauge vor dem Einlaufen in die Krystallisirpfannen in einem mit
chlange geheizten Klärbehälter $\frac{1}{2}$ Stunde oder länger stehen, so senken sich feine
irte Kochsalzkrystalle nebst anderen mechanischen Verunreinigungen und man kann dann
Lauge ein Product von über 96 Proc. Nitrat und unter 1 Proc. Kochsalzgehalt herstellen,
zugleich eine schneeweisse Farbe zeigt und namentlich für chemische Zwecke im Handel
t wird, während die 95proc. Waare zum allergrössten Theil als Düngemittel in der
rthschaft verbraucht wird.

ie Jodfabrik ist im Stande, in 16 Operationen mit je 18 cbm die sämmtliche innerhalb
den aus den Krystallisirpfannen ablaufende Mutterlauge zu verarbeiten und das erhaltene
sublimiren. (Product täglich 500 k sublimirtes Jod.)

erchlorat haltiger Salpeter ist für Pflanzen schädlich (J. 1898, 360).

ie Salpeterindustrie hat während der letzten Jahre einen ungemein grossartigen
svung genommen, wie man aus folgenden Zahlen ersieht.

ie Gesamtverschiffung von allen Häfen der Westküste Südamerikas betrug

1830	850 t Salpeter
1840	10 250
1850	23 000
1860	61 650
1870	132 450

ie Einfuhr Deutschlands betrug im J. 1870 erst 20 000 t, 1899 aber 526 944 t
lpeter im Werthe von 78 Millionen Mark.

atriumnitrat verwendet man zur Darstellung der Salpetersäure und der Schwefelsäure,
npökeln des Fleisches, zur Fabrikation des Kaliumsalpeters und besonders als Dünge-
100 Th. Wasser von 15° lösen 80,6 Th., von 68° 125 Th. Natriumnitrat.

Kaliumsalpeter, Kaliumnitrat, KNO_3 , findet sich theils fertig gebildet in der
meist wird er aus Natronsalpeter gewonnen. An den Mauern der Ställe werden
Auswitterungen (Mauerfrass, Salpeterfrass) beobachtet, welche zum grössten Theil
lpetersauren Salzen bestehen. Ebenso findet man diese Auswitterung in Höhlen
uf der Oberfläche des Bodens in Spanien, Ungarn, Aegypten, Turquestan, Ost-
und mehreren Theilen Südamerikas.

n manchen Landstrichen, in welchen, wie z. B. in den Pusten Ungarns, der Salpeter aus-
laugt man die salpeterhaltige Erde (Gayerde, Gaysalpeter, Kehrsalpeter) mit Wasser aus,
upft die Lauge und bringt dieselbe zur Krystallisation. Der vom Ganges abgesetzte
um enthält nach dem Lagern etwa 8 Proc. salpetersaures Kalium und 4 Proc. salpetersaures
m. Der Boden wird ausgelaugt, die Lösung abgedampft.

Den Salpeterbildungsprocess der Natur ahmt man in den Salpeterplantagen künstlich
n denen man alle Bedingungen, welche die Salpeterbildung begünstigen, zu erfüllen sucht.
vählt Erde, welche reich ist an Calciumcarbonat, und als Stickstofflieferer; Dünger,

thierische Abfälle aller Art aus Schlachthäusern und Wasenmeistereien, Rückstände aus Gerbereien und Leimfabriken, von wollenen Lumpen u. dgl.; man schichtet auch nicht selten die thierischen Abfälle mit Pflanzen, namentlich mit solchen, welche, wie Kartoffelkraut, Rübenblätter u. dgl., Salpeter enthalten, und begiesst die Haufen von Zeit zu Zeit mit Wasser. Aus dem Gemenge, Muttererde, welche man mit Stroh oder mit Reissig durchflücht, um möglichst allseitig Zutritt zu gestatten, bildet man auf einem geeigneten festgeschlagenen Boden Haufen von 2 bis 2,5 m Höhe. Wenn die Salpetererde der Reife sich nähert, lässt man die Haufen austrocknen; es bildet sich dann an der Oberfläche eine 6 bis 10 cm dicke Kruste, welche reicher ist an salpetersauren Salzen als die andere Masse, da sich durch Capillarität die Lauge an die Oberfläche zieht. Die Kruste wird so oft abgekratzt, bis der Kern des Haufens der Luft zu wenig Oberfläche darbietet, wo er dann mit bereits ausgelaugter Erde umkränzt und ganz abgetragen und neu aufgebaut wird. — In der Schweiz gewinnt man in einigen Orten Salpeter in den Ställen, welche an Bergabhängen liegen. Unter dem Stalle wird eine Grube 0,6 bis 1 m Tiefe gegraben; diese füllt man mit einer porösen Erde, welche den erforderlichen Kalkgehalt hat, und tritt dieselbe fest. Nach 2 bis 3 Jahren nehmen die Salpetersiedler die Bodenbretter ab, entfernen die Salpetererde aus der Grube und laugen mit Wasser aus. Dieses Verfahren haben nur noch locale Bedeutung.

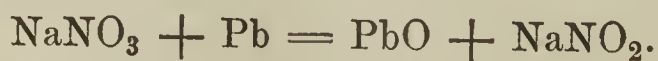
Jetzt stellt man Kaliumsalpeter mittels Natriumsalpeter dar. Meist wird Natriumnitrat mit Chlorkalium zerlegt:



da die Zersetzung beider Salze schnell und vollständig ist, das ausfallende Kaliumchlorid leicht von allem anhängenden Salpeter befreit werden kann, ebenso auch die Reinigung des Salpeters vom Kochsalz einfach und vollständig ist. In einem gusseisernen Kessel von etwa 40 hl Inhalt werden äquivalente Mengen von Perusalpeter und Chlorkalium aufgelöst, genau nach der Procentigkeit der jedesmal vorliegenden Handelswaare berechnet. Zuerst wird das Chlorkalium für sich aufgelöst, bis die Lösung 1,20 b (heiss gemessen) zeigt; dann wird der Natronsalpeter zugesetzt und nun so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit 1,50 zeigt; das sich fortwährend ausscheidende Chlorid wird, sowie es sich bildet, herausgekrückt und auf einer schiefen Ebene so ablaufen lassen, dass die Mutterlauge in den Kessel zurückfliesst. Es wird dann noch gewaschen, bis es höchstens 0,5 Proc. Salpeter enthält; auch die Waschwässer werden in den Kessel gegeben. Wenn die Lauge in dem Kessel auf 1,50 gekommen ist, lässt man sie kurze Zeit absitzen, wobei das niederfallende Salz allen Schmutz mit sich reissend ablässt; dann lässt man die klare Lauge nach den Krystallisirgefässen laufen. Die Krystallisirgefässe sind ganz flach, so dass schon nach 24 Stunden die Krystallisation vollständig ist; durch gelegentliches Umrühren erreicht man es, dass die Krystalle so fein werden, dass das Bittersalz fallen. Die Mutterlauge wird abgezogen und die Krystalle vollständig abtropfen gelassen. Dann übergiesst man die Krystalle mit so viel Wasser, dass sie davon bedeckt werden, und lässt dies 7 bis 8 Stunden stehen; hierauf zieht man das Wasser ab und überlässt die Krystalle über Nacht dem Abtropfen; am nächsten Tage wiederholt man dasselbe Verfahren noch einmal. Natürlich kann man die Waschungen, wenn nöthig, beliebig oft fortsetzen; aber ein hinreichender Grad der Reinheit wird schon nach dem zweiten Male erreicht sein. Die erste Mutterlauge, sowie alle Waschwässer kehren in den ursprünglichen Auflöseessel zurück. — Perchlorat geht auf Natronsalpeter leicht in den Kalisalpeter über.

Anwendung. Das Kaliumnitrat wird namentlich zur Fabrikation des Schiesspulvers angewendet. Der schwarze Fluss (Salpeter mit Weinstein) wurde benutzt, um Metalle umgeschmolzen werden sollen.

Natriumnitrit, salpetrigsaures Natrium, NaNO_2 , wird durch Schmelzen von Salpeter mit Blei hergestellt:



Der Salpeter wird in Kesseln zum Schmelzen gebracht. Sobald derselbe ganz flüssig ist, wird Blei in kleinen Posten von 5 bis 10 k mit der Vorsicht eingetragen.

nen neuen Zusatz zu geben, wenn unter fortwährendem Rühren der vorherige übergegangen ist. Sammelt sich nämlich eine zu grosse Menge von geschmolzenem Blei in der Schmelze an, so steigert sich bei Eintritt einer geringen Temperaturerhöhung die Reaction in dem Grade, dass ein Durchschmelzen des Kessels schwer zu bewerkstelligen ist. Bei normalem Arbeiten (450 bis 500°) gelingt es, durchschnittlich 90 Proc. des Salpeters in Nitrit zu verwandeln. Einige Procente unzersetzten Salpeters bleiben stets zurück, ebenso bilden sich stets einige Procente einer Verbindung von Bleioxyd mit Aetznatron, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur war. Man kann für Tag und Kessel 3 Schmelzen vornehmen, also mit einer Anlage von 3 Kesseln täglich 1200 k Salpeter in Nitrit verwandeln (J. 1891, 400).

Man lässt die fertige Schmelze in kaltes Wasser fliessen. Die Lösung enthält Natriumnitrit, unzersetzten Salpeter, Aetznatron, welches Bleioxyd gelöst hält, sowie löslichen Verunreinigungen des Chilisalpeters, d. h. Chlornatrium u. dgl. Das Schmelzrückbleibsel besteht aus Bleioxyd, etwas Blei, welches der Oxydation entgangen ist, und Bleisuperoxyd. Die Lösung wird zuerst mit Salpetersäure, welche auf 6 bis 8 Proc. verdünnt ist (oder verdünnter Schwefelsäure oder Bleinitratlösung u. dgl.), vollständig neutralisirt, wobei das in Lösung gehaltene Blei zum grössten Theile ausfällt. Die neutralisirte Lauge wird von dem Unlöslichen getrennt und in eisernen Pfannen über Dampfschlangen bis auf 42 bis 45° Bé. (heiss gemessen) eingedampft. Die Dampfe werden dann zur Krystallisation in eiserne Krystallisirschalen abgelassen, die Krystalle wieder gelöst, falls sie noch nicht rein genug sein sollten, oder geschleudert, gewaschen, getrocknet und verpackt. Die Mutterlaugen geben durch wiederholtes Umpfropfen und Krystallisirenlassen eine zweite, dritte und vierte Krystallisation von Natriumnitrit, welche wieder in reineren Laugen aufgelöst und umkrystallisirt werden müssen. Die zuletzt übrig bleibende Mutterlauge wird schliesslich zur Trockne gedampft und der Rückstand statt frischen Salpeters bei der Herstellung der Schmelzen verwendet.

Für die Herstellung von Alkalinitrit werden nach Balzer (J. 1897) in einer dicken gusseisernen Schale 500 k Natronsalpeter und 500 k Aetznatron geschmolzen. In die Schmelze trägt man unter stetem Umrühren 225 k fein gepulvertes Gusseisen ein und lässt die Schmelze unter stetem Umrühren 5 bis 6 Stunden gehen.

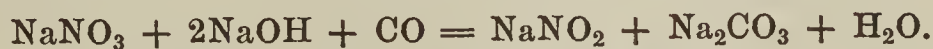
Nach Angabe der Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall (J. 1896) werden etwa 10 Th. salpetersaures Natron (oder Kali) und 11,5 Th. Aetznatron (oder Kali) in 90 Proc. in wenig Wasser zu einer concentrirten Flüssigkeit gelöst, zu der Lösung unter fortwährendem Umrühren 2,25 Th. Pyrit in gepulverter Form gegeben, dann eingedampft bis zur vollständigen Entfernung des Wassers und eintretender Schmelzung.

Nach Elsbach und Pollini (J. 1898) reducirt Zinkblende, allmählich in ein zum Erhitzen erhitztes Gemisch von Salpeter und Aetznatron im Verhältniss von 34 zu 8 eingebracht, den Salpeter quantitativ zu Natriumnitrit, während sie selbst in Zinkoxyd übergeht.

Nach Angabe der Chemischen Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer (J. 1898) werden 1850 k Natronsalpeter mit etwa 2500 k Eisenoxydul gemischt und erhitzt. Bei hoher Temperatur tritt Braunfärbung der Mischung und eine Reaction wesentlich im Sinne der folgenden Gleichung ein:



Nach Goldschmidt (J. 1895) werden die Nitrate mit Formiaten geschmolzen, oder es ist die zur Herstellung dieses zu verwendende Reactionssubstanz, Kohlenoxyd und Base, auf Nitrit zu verarbeitendes Nitrat in der Wärme zusammenwirken und erhält alsdann eine glatt verlaufende Reaction mit grösster Ausbeute, etwa folgender Gleichung entsprechend:



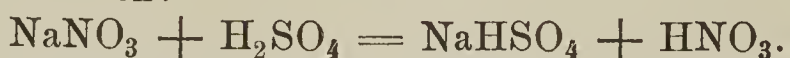
Paul will mit Schwefel schmelzen (J. 1896), Jacobsen mit Metallcarbiden (J. 1896), mit Koks (J. 1897), Thibault kohlenoxydhaltige Gase einführen (J. 1898).

Für die Darstellung von Nitriten will Mehner (J. 1896) Sauerstoffverbindungen von Elementen, welche, wie Bor, Silicium, Magnesium, Titan, Vanadium u. s. w., bei hoher Temperatur Stickstoff zu binden vermögen, mit Kohle bez. Koks gemengt, unter gleichzeitiger

Hindurchbewegung von Stickstoff, Luft oder eines elementaren, Stickstoff enthaltenden Gasgemenges der Hitze des elektrischen Ofens aussetzen. Hierbei reducirt sich die stoffverbindung zu Bor, Silicium, Magnesium u. s. w. und treten diese mit dem Stickstoff-Nitrit zusammen. Letzteres wird dem Ofen an geeigneter Stelle unterhalb der Zone der troden entnommen (?).

Natriumnitrit wird in grossen Mengen zur Herstellung von Azoverbindungen verwendet.

Salpetersäure. Die Salpetersäure wird durch Zersetzen von Natriumnitrat mittels Schwefelsäure erhalten:

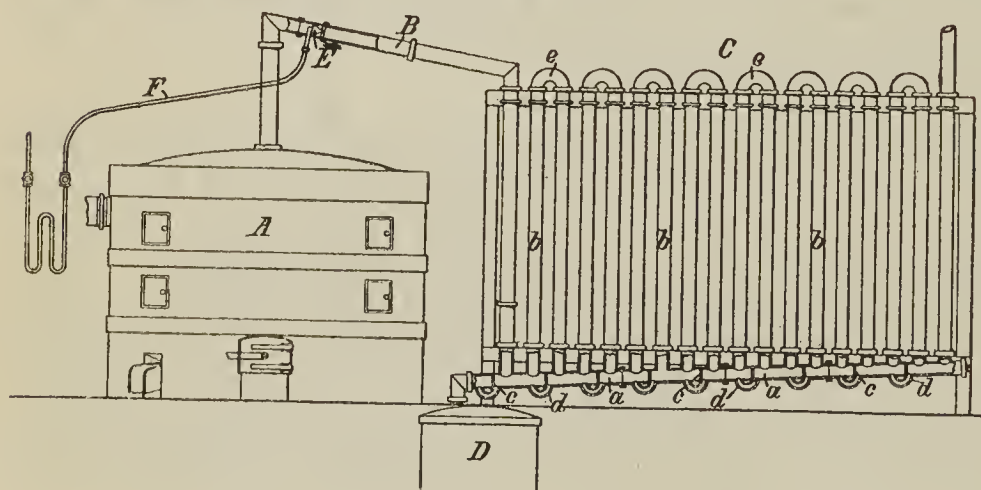


Zur Salpetersäureentwicklung dienen gusseiserne Kessel von Cylindrischer Retortenform.

Um aus gewöhnlichem Natronsalpeter und roher Schwefelsäure sofort gereinigte Salpetersäure zu erhalten, wird von der Chemischen Fabrik Griess zwischen dem Entwickler und einem beliebigen Rückflusskühler ein Sammelgefäß gebracht, in welches alle im Rückflusskühler verflüssigte Säure in möglichst flüssigem Zustande zurückfliesst und in diesem Zustande erhalten wird. Der Rückflusskühler muss derart wirken, dass aus demselben nur die niederen Stickstoffoxyde und Hydrogencyanverbindungen möglichst frei von Salpetersäure entweichen. Erstere werden auf gewöhnliche Weise durch Wasser absorbirt. Um gereinigte concentrirte Säure zu gewinnen ist die Säure im Sammelgefäss auf einer Temperatur von ungefähr 80° zu erhalten, was durch Einleiten von Luft oder anderen Gasen in die Säure des Sammelgefässes bewirkt wird. Die Gewinnung des reinen Products selbst bei Temperaturen unter 80° ermöglicht die Arbeit hierdurch wesentlich vereinfacht.

Zur Herstellung von Salpetersäure werden nach Guttman und Rohrman (J. 1892 u. 1894) die in üblicher Weise im Destillationsgefäss *A* (Fig. 500) erzeugten Salpetersäuredämpfe durch das Rohr *B* zu einer Condensationsvorrichtung

Fig. 500.



geführt, welche aus einem geneigt liegenden Hauptrohr *a* und senkrecht stehenden Rohren *b* besteht. Das Rohr *a* ist durch Wände *c* in viele Kammern getheilt; in jede Kammer führen zwei der Rohren *b*, während auf der untern Seite des Rohres *a* je zwei benachbarte Kammern durch Knie- oder Bogenrohre *e* einander verbunden sind.

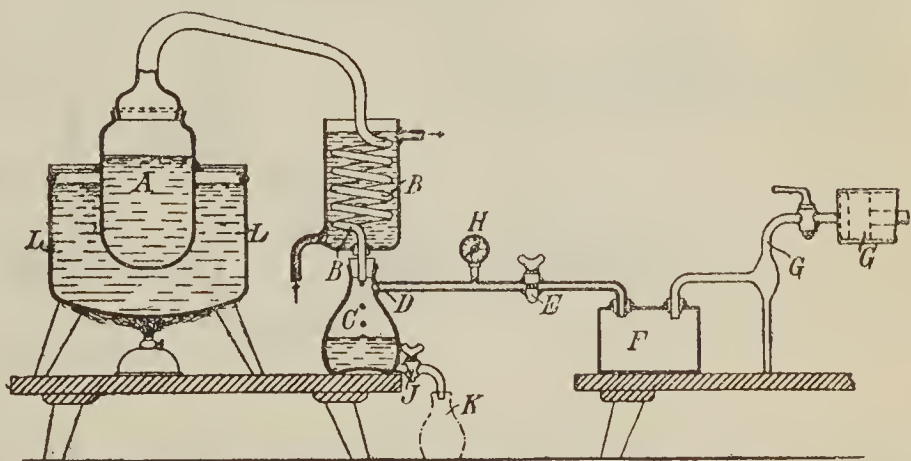
Die oberen Enden je zweier benachbarter, zwei verschiedenen Kammern angehörender Rohre *b* stehen durch Bogenrohre *e* mit einander in Verbindung, bis auf die Zu- und Abfuhrrohre an den Enden des Apparatsystems. Die Gase von der einen Kammer zur nächstfolgenden durch die Rohre *b* übergeführt, hierbei erfolgt eine Condensation in den Rohren *b*. Die Condensationsflüssigkeit sammelt sich in den Kammern an und fließt von der einen durch die Rohrstücke *d* in die andere Kammer und schliesslich in das Sammelgefäss *D*. Weil die Rohrstücke *d* mit Condensationsflüssigkeit gefüllt sind, können die Gase nicht direct das Kammerrohr strömen, sondern müssen die Rohre *b* durchziehen. Bevor nun in der Entwicklungsretorte *A* erzeugten Gase sich in dem Apparat *C* condensieren

zur Herstellung reiner concentrirter Salpetersäure empfiehlt Patinier (J. 1892) die Vorrichtung Fig. 501, welche die Zersetzung von getrocknetem Salpeter mit Schwefelsäure von 66° B. im luftleeren Raum auszuführen gestattet.

utzen vor dem Dreiweghahn befindet sich ein Manometer *H*. Nachdem durch
Pumpe alle Luft aus dem Apparat entfernt worden ist, fängt die Zersetzung
Salpeters an, und die Säure destillirt in die Vorlage. Die Operation wird durch
Wasserdampfzufuhr unterstützt, indem man den Kolben *A* auf dem Wasserbade *L* erwärmt.
Auf diese Weise gewonnene Salpetersäure, welche durch den Hahn *J* in das Ver-
dampfgefäß *K* gelangt, ist wasserhell und frei von Untersalpetersäure, Salpetrigsäure,
und Wasser, stösst an der Luft weisse Dämpfe aus und hat 1,53 spec. Gewicht
bei 15°. — Auch für die Verarbeitung von Abfallsäuren soll sich das Verfahren
eignen (J. 1896, 406).

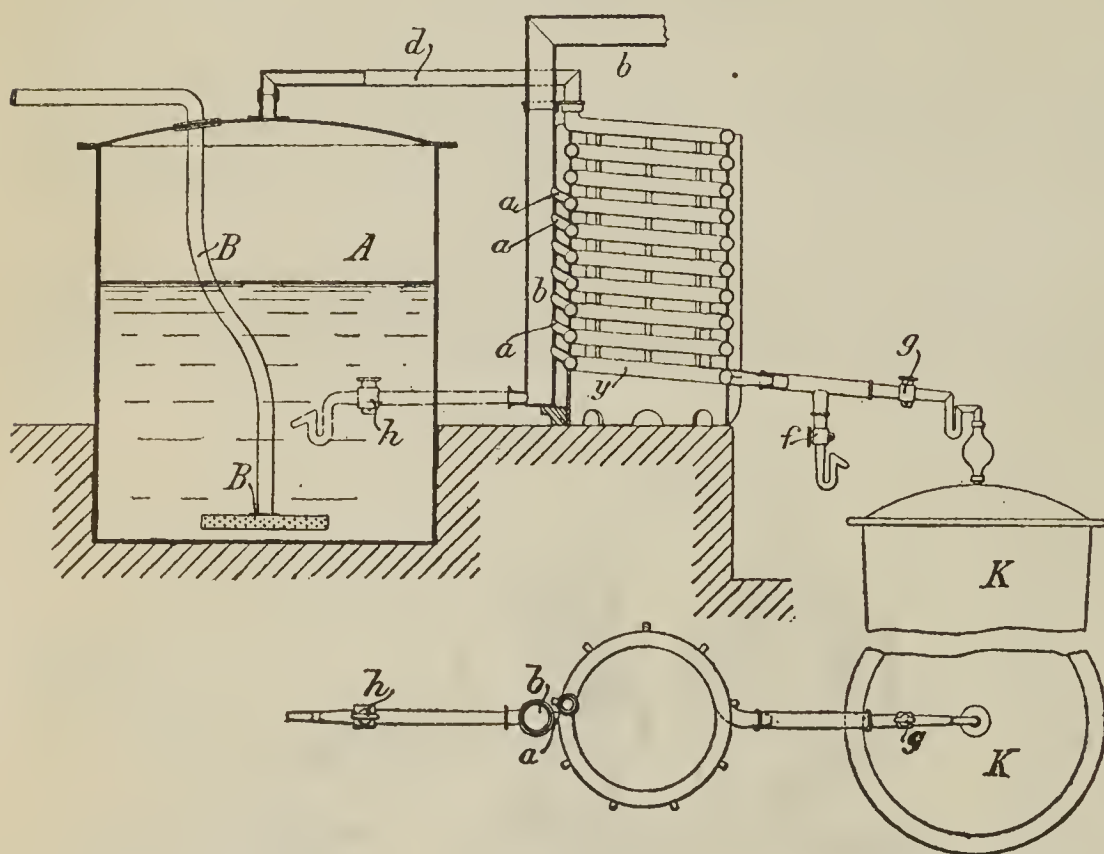
nach Franke (J. 1896 u. 1897) eignet sich das Valentiner'sche Verfahren besonders zur Herstellung hochprocentiger, wasserheller und stickstoffsäurefreier Säure, wie sie von den Salpetermineralfabriken verlangt wird. Bei einer Beschickung mit 1000 k Salpeter von 96 Proc. N₂O₅ und 2,5 Proc. H₂O würden mit 1000 k Schwefelsäure von 94 Proc. Monohydrat theilweise erhalten werden 796,5 k Salpetersäure von 47,3° Bé. (89,3 Proc. HNO₃), bei einer Beschickung von 1000 k 96proc. Salpeter, dessen Wassergehalt vorher durch Trocknen entfernt ist, 771,5 k Salpetersäure von 47,9° Bé. (92,2 Proc. HNO₃). In der Praxis kann man durch die Condensation eine sehr nahe kommende Ausbeute erlangen, nur hat man mit einem starken Schäumen und einer stärkeren Bildung von N₂O₄ zu rechnen, letztere hervorgerufen dadurch, dass die conc. Schwefelsäure nicht sofort die Gesamtmenge des Salpeters zu binden vermag und nicht sofort vollständig an Natrium gebunden wird und daher bei der Reactionstemperatur theilweise zersetzend auf die schon gebildete Salpetersäure einwirkt. Diese Uebelstände kann man vermeiden durch Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Schwefelsäure, wodurch freilich der Monohydratgehalt der Salpetersäure etwas herabgedrückt wird. Ausserdem wird das Schäumen auch durch Einbringen von flüssiger Salpetersäure in die Reactionsmasse meist verhindert.

Fig. 501.



Zur Darstellung von halogen- und nitrosetreier Salpetersäure wird Dieterle und Rohrmann (J. 1896) während der Destillation durch den Inhalt des Apparates Luft geleitet. Die verwendeten Thonkühler (Fig. 502) unterscheiden sich von anderen bekannten Kühlschlangen dadurch, dass eine seitlich oder in der Mitte der Kühleischlange stehende Röhre *b* durch Röhrrchen *a* mit je einer Kühleisröhre verbunden ist und

Fig. 502.

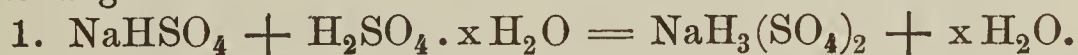


verbunden ist und mit einem Syphon versehenes Rohr ausläuft. Durch diese Construction des Kühlers wird bezweckt, dass die aus dem Entwicklungsgefäß A durch das Rohr *d* in den Apparat eintretende, die salpetersäurehaltige Gas führende Luft, mittels des Rohrs *b* direct in das Gefäß K im Entwicklungsgefäß geblasen werden kann, ohne dass dem Kühleisrohr die Röhrrchen *a* aus dem Rohre *b*, die die Bezeichnung „Entgasungskanal“ ge-

wird, getrieben bez. rasch und vollständig aus den Kühleisröhren abgeführt wird. So kann sich die Condensation der Salpetersäure zunächst ungestört vollziehen, bis in den obersten 3 bis 4 Windungen des Apparates geschieht, sind dieselben von der Verbindung mittels Kanälröhrrchen mit dem Entgasungskanal *b* ausgeschlossen. Auf diese Weise wird erzielt, dass eine halogen- und nitrosenfreie Salpetersäure aus dem Kühler gewonnen wird und in dieser Beschaffenheit in die Vorlage gelangt. Da die höchst concentrirte Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur eine ziemliche grosse Tension besitzt, so ist nicht zu vermeiden, dass gleich zu Anfang des Einströmens von Luft in den Inhalt des Entwicklungsgefäßes, bevor noch die vollständige Chlorierung und Bleichung stattgefunden hat, geringe Mengen Salpetersäure in den Kühler mitgerissen werden, die noch schwach gefärbt sind und auch eine geringe Chlorreaction aufweisen. Um diesen Vorlauf für sich aufzufangen, ist zwischen dem Kühler und der Vorlage ein Zweiwegrohr mit eingeschliffenen Syphonhähnen *f* angebracht. Durch den Syphonhahn *f* wird der Vorlauf aufgefangen und abgelaassen. Nach Beendigung des Vorlaufes wird Hahn *f* geschlossen und Hahn *g* geöffnet, worauf die eigentliche Destillation ihren Anfang nimmt. Der besonders aufgefangene Vorlauf gelangt zur nächsten Destillation wieder behufs Reinigung in den Destillirkessel.

Nach Skoglund (J. 1899) erfolgt die Condensation staffelweise, indem die Dämpfe in einen Thurm geleitet werden. Das Condensat lässt man in dünner Säure über die säurebeständige Masse im Gegenstrom zu den emporsteigenden Dämpfen rieseln und erhält hierbei die Hitze im Thurm auf einer zum Verflüchtigen der ungelösten Beimengungen genügend hohen Temperatur. Aehnlichen Vorschlag hatte schon der Verein chemischer Fabriken gemacht (J. 1896).

nach Angabe der chemischen Fabrik Rhenania (J. 1899) wird das nach dem gewöhnlichen Verfahren in den Gusskesseln zurückbleibende geschmolzene saure Natriumsulfat (Bisulfat) unmittelbar nach beendigter Salpetersäuredestillation zur Bildung von $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ berechneten Menge 60grädiger Schwefelsäure zugegeben; durch die hohe Temperatur der Schmelze (etwa 250°), unterstützt durch die Entwicklung bei Bildung von $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$, wird der grösste Theil des in der Schwefelsäure enthaltenen Wassers verdampft und der Rest durch weiteres Erhitzen ausgetrieben, wobei die Temperatur abermals auf 250 bis 260° gesteigert werden muss. Sobald diese Temperatur erreicht ist und keine Wasserdämpfe mehr entweichen, wird die Feuerung unterbrochen und der zur Rückbildung von NaHSO_4 nöthige Salpeter zugegeben. Zweckmässig geschieht dies ununterbrochen auf mechanische Weise unter Umrühren der mit sinkender Temperatur steif werdenden Masse. Es destillirt in gleichem Strome eine schwach gelb gefärbte Salpetersäure über mit einem Durchsulfatgehalt von 95 Proc. HNO_3 . Die Destillation erfolgt durch das heisse Polysulfat ohne weitere äussere Wärmezufuhr nach Maassgabe des zugeführten Salpeters sofort und so lange, bis die Feuerung nur unterhalten, um die Schmelze flüssig zu erhalten. Am Ende der Salpetereinführung, wenn fast alles Polysulfat in Bisulfat umgewandelt ist, wird wieder stärker erhitzt, bis sämtliche Salpetersäure ausgetrieben ist und die Schmelze die anfängliche Temperatur von 250° erreicht hat. — Es wird dann der Rückstand, welcher nunmehr die doppelte Menge Bisulfat enthält, mit der entsprechenden Menge 60grädiger Schwefelsäure vermischt. Nach der Entwässerung des Bisulfatschwefelsäuregemisches wird die Hälfte des gebildeten Polysulfats $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2$ abgedampft und u. U. zu anderen Fabrikationen als Ersatz für 66grädige Schwefelsäure verwendet, während mit der im Kessel verbleibenden Hälfte zur Salpetersäuredarstellung das obige Verfahren wird. — Der Vorgang dieser Darstellungsmethode findet nach den folgenden Gleichungen statt:



Prentice (J. 1895) will Natriumnitrat mit Schwefelsäure gemischt ununterbrochen in Destillirapparat einführen.

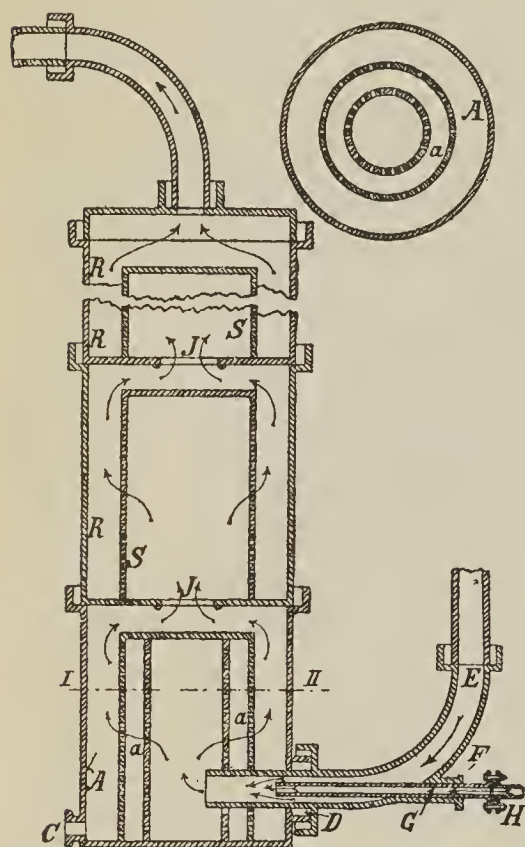
Farling (J. 1895) will geschmolzenes Natriumnitrat elektrolytisch in Salpetersäure und Natrium zerlegen (?).

Die Herstellung von Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff geschieht nach
ns & Halske (J. 1896) mittels dunkler elektrischer Entladung. Eine praktisch ver-
hre Ausbeute soll man erhalten, wenn man die Luft oder das Gemenge von Sauerstoff und
stoff mit Ammoniakgas vermischt und diese Mischung der dunklen elektrischen Entladung
; dann schlägt sich festes salpetersaures Ammoniak an den Wänden des Apparates nieder,
ar in bedeutend grösserer Menge als bei den bereits bekannten Versuchen. Wichtig ist
dass sowohl die Luft als das Ammoniakgas sorgfältig getrocknet sind. Man kann auf
eise, wenn man die Mischung richtig wählt, sämtliches Ammoniakgas in Ammonium-
erwandeln.

ur Herstellung von Salpetersäure durch Oxydation und Ver-
ung niederer Stickstoffoxyde verwendet Rohrmann einen thönernen Colonnen-
t, dessen unterer Theil *A* (Fig. 503 S. 576) einen gelochten umgestülpten Becher *a*
t. Am Fussende befindet sich der Auslaufstutzen *C*, auf der anderen Seite der
utzen *D*, welcher die Rohrleitung *E* aufnimmt, durch welche die auf beliebige
entwickelten Stickoxydgase geführt werden. Am Rohr *E* sitzt der Stutzen *F*,
welchen ein Rohr *G* eintritt, welches an seinem aussen verbleibenden Ende das
Einführung von Dampf und Luft bestimmte Strahlgebläse *H* aufnimmt. Ueber
Becher *A* thürmen sich colonnenförmig die Becher *B* auf. Dieselben besitzen eine
e Oeffnung *J* im Boden mit einer am unteren Rand befindlichen Wulst. Ueber
Oeffnungen *J* steht der umgestülpte Becher *S*, dessen Seitenwand siebartig durch-

löchert ist. In die zwischen den einzelnen Colonnen eingeschalteten Thonrohrle wird eine durchbrochene, mit Glasscheiben versehene und verkittete Laterne ein. Die Luftzutrittsöffnungen am Strahlgebläse sind stellbar. — Auf dem Wege durch

Fig. 503.

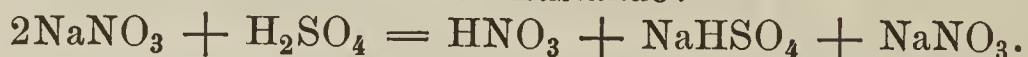


Colonnenaufbau wird naturgemäss die Umsetzung niederen Stickstoffoxyde zu Salpetersäure und Condensation bewirkt. Begünstigt wird diese Umsetzung durch die vollkommene Mischung der mit Wasserdampf und Luft, wie sie durch die Wirkung der Einsatzbecher bewerkstelligt wird. —

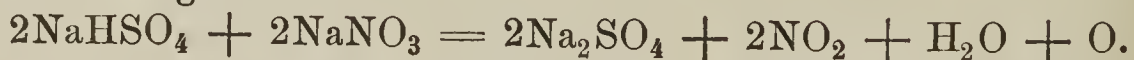
Salpetersäure von	1,52	siedet bei	86°
"	"	1,50	" " 99°
"	"	1,45	" " 115°
"	"	1,42	" " 123°
"	"	1,40	" " 119°
"	"	1,35	" " 117°
"	"	1,30	" " 113°
"	"	1,20	" " 108°
"	"	1,15	" " 104°

Rauchende Salpetersäure. Wenn bei Darstellung der Salpetersäure auf 2 Mol. N Nitrat 1 Mol. Schwefelsäure verwendet, so erhält als Destillat eine rothgelbe Flüssigkeit, aus gesättigten Lösung von Stickstofftetroxyd (Untersal säure) in weisser rauchender Salpetersäure besteht. Die Flüssigkeit führt den Namen *rothe rauchende Salpetersäure*.

Nimmt man auf 1 Mol. Schwefelsäure 2 Mol. Natriumnitrat, so destillirt bei Temperatur von etwa 130 bis 135° Salpetersäure (fast farblos) über. Hört das Abgehen der Salpetersäure auf, so befindet sich in der Retorte Natriumbisulfat und Hälfte des Natriumnitrates im unzersetzten Zustande:



Erhitzt man nun den Rückstand auf eine höhere Temperatur, so entsteht neues Natriumsulfat und Salpetersäure, welche letztere aber in Untersalpetersäure, Stickstoff und Wasser zerlegt wird:



Die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure verdichten sich in der früher destillirten Salpetersäure und führen dieselbe in rothe rauchende Salpetersäure über. Man kann demnach diese Säure darstellen, indem man Natriumbisulfat und Natriumnitrat in den angegebenen Verhältnissen mengt und erhitzt und die entwickelnden untersalpetersauren Dämpfe in vorgeschlagener Salpetersäure fängt.

Die rauchende Salpetersäure ist gelbroth gefärbt, stösst an der Luft rothe Dämpfe aus, hat ein Vol.-Gewicht von 1,552 und erstarrt bei -49° zu einer braunen Masse. Sie dient als besonders kräftiges Oxydationsmittel.

Zum Zwecke der Darstellung von rauchender Salpetersäure setzt man bei der gewöhnlichen Darstellung der Salpetersäure einen Stoff zu, welcher zersetzend auf sie einwirkt. wendete man hierzu Schwefel an, gegenwärtig Stärkemehl. Nach Brunner's Vorschrift ein Gemenge von 100 Th. Salpeter mit 3,5 Th. Stärke in einer Retorte mit 100 Th. Salpetersäure von 1,85 spec. Gewicht übergossen. Die Destillation beginnt gewöhnlich schon ohne Erwärmung. Durch schwaches Erhitzen wird sie beendet. 100 Th. Kaliumnitrat liefern auf diese Weise ungefähr 60 Th. stark roth gefärbte rauchende Salpetersäure. Es ist anzurathen die Retorte nur bis zu $\frac{1}{3}$ anzufüllen. —

Table der Vol.-Gew. von Salpetersäuren verschiedener Concentration bei 15° (bezogen auf Wasser von 4°) nach Lunge und Rey (J. 1891).

Gew. 15° 4° (tleer)	Grade Baumé	100 Gew.-Theile enthalten		1 l enthält k	
		N ₂ O ₅	HNO ₃	N ₂ O ₅	HNO ₃
010	1,4	1,62	1,90	0,016	0,019
020	2,7	3,17	3,70	0,033	0,038
030	4,1	4,71	5,50	0,049	0,057
040	5,4	6,22	7,26	0,064	0,075
050	6,7	7,71	9,99	0,081	0,094
060	8,0	8,15	10,68	0,097	0,113
070	9,4	10,57	12,33	0,113	0,132
080	10,6	11,96	13,95	0,129	0,151
090	11,9	13,31	15,53	0,145	0,169
100	13,0	14,67	17,11	0,161	0,188
110	14,2	16,00	18,67	0,177	0,207
120	15,4	17,34	20,23	0,195	0,227
130	16,5	18,66	21,77	0,211	0,246
140	17,7	19,98	23,31	0,228	0,266
150	18,8	21,29	24,84	0,245	0,286
160	19,8	22,60	26,36	0,262	0,306
170	20,9	23,90	27,88	0,279	0,326
180	22,0	25,18	29,38	0,297	0,347
190	23,0	26,47	30,88	0,315	0,367
200	24,0	27,74	32,36	0,333	0,388
210	25,0	28,99	33,82	0,351	0,409
220	26,0	30,24	35,28	0,369	0,430
230	26,9	31,53	36,78	0,387	0,452
240	27,9	32,82	38,29	0,407	0,475
250	28,8	34,13	39,82	0,427	0,498
260	29,7	35,44	41,34	0,447	0,521
270	30,6	36,75	42,87	0,467	0,544
280	31,5	38,07	44,41	0,487	0,568
290	32,4	39,39	45,95	0,508	0,593
300	33,3	40,71	47,49	0,529	0,617
310	34,2	42,06	49,07	0,551	0,643
320	35,0	43,47	50,71	0,573	0,669
330	35,8	44,89	52,37	0,597	0,697
340	36,6	46,35	54,07	0,621	0,725
350	37,4	47,82	55,79	0,645	0,753
360	38,2	49,35	57,57	0,671	0,783
370	39,0	50,91	59,39	0,698	0,814
380	39,8	52,52	61,27	0,725	0,846
390	40,5	54,20	63,23	0,753	0,879
400	41,2	55,97	65,30	0,783	0,914
410	42,0	57,86	67,50	0,816	0,952
420	42,7	59,83	69,80	0,849	0,991
430	43,4	61,86	72,17	0,885	1,032
440	44,1	64,01	74,68	0,921	1,075
450	44,8	66,24	77,28	0,961	1,121
460	45,4	68,56	79,98	1,001	1,168
470	46,1	71,06	82,90	1,045	1,219
480	46,8	73,76	86,05	1,092	1,274
490	47,4	76,80	89,60	1,144	1,335
500	48,1	80,65	94,09	1,210	1,411
505	48,4	82,63	96,39	1,244	1,451
510	48,7	84,09	98,10	1,270	1,481
515	49,0	84,92	99,07	1,287	1,501
520	49,4	85,44	99,67	1,299	1,515

ung am tauglichsten, welche am leichtesten sich entzündet, am schnellsten ver- und dabei die geringste Menge Asche hinterlässt. In dem grössten Theile von chland, Frankreich und Belgien verkohlt man hauptsächlich Faulbaumholz (*Fraxus Padus*), aber auch Holz der Pappel, Linde, Weisserle, Weide, Rosskastanie, Island schwarze Korneliuskirsche und Erle, in Italien Hanf, in Spanien Hanf, Weinreben, Weiden, Oleander und Taxus, in Oesterreich Faulbaum, Hasel- oder Erle. Wenn bei der Verkohlung des Holzes die möglichst niedrige Tem- angewendet worden ist, so erhält man eine röthlichbraune Kohle, die Roth- le (vgl. S. 11).

Die Mischungsverhältnisse für Kriegspulver sind beispielsweise:

	Deutsches Reich	Russland	England	Frankreich
Salpeter	74	75	75	74
Schwefel	10	10	10	10,5
Kohle	16	15	15	15,5

Das Zerkleinern der Kohle und des Schwefels mit Hilfe der Pulverisirtrommeln (Trommeln mit Bronzekugeln) wurde zuerst Ende des vorigen Jahrhunderts in Folge des rderentlichen Bedarfs an Schiesspulver durch die französischen Revolutionskriege ange- — Die Zerkleinerung durch Walzmühlen (Kollermühlen) mit senkrecht auf einem steine umlaufenden schweren Walzen ist noch sehr gebräuchlich. Stampfmühlen ste derselben wurde 1435 von Harscher in Nürnberg errichtet) sind nur noch wenig den.

Das Mengen der gepulverten Stoffe geschieht in Mengtrommeln aus Leder. Bei Ver- ng von Kollermühlen schliesst sich das Mengen an das Pulvern an. Das Dichten des s geschieht jetzt meist mit hydraulischen Pressen.

Das Körnen des Pulverkuchens geschieht in Sieben, meist aber mit Walzen- maschinen. Für schwere Geschütze hat man seit dem nordamerikanischen Secessions- die gepressten Pulversorten, namentlich das prismatische Pulver eingeführt, liches Pulver, welches in sechseckigen Formen gepresst worden ist.

um Poliren des gekörnten Pulvers bringt man das gekörnte Pulver in eine Trommel, st diese einige Stunden sich langsam um ihre Achse drehen. Das Trocknen des Pulvers r langsam geschehen. In einigen Fabriken wird das Pulver nach beendigter Trocknung erwähnten Trommel nochmals eine kurze Zeit polirt. In anderen und zwar in den meisten en lässt man das zweite Poliren weg und beschliesst mit dem Ausstäuben die Fabrikation vers. Dieses geschieht in schräg aufgehängten Säcken oder Schläuchen von Zwillich, in rüttelnde Bewegung versetzt werden, wodurch der Staub durch die kleinen Oeffnungen illichs geht, das Pulver aber in einen Kasten fällt. —

Eigenschaften des Pulvers. Das Pulver kann über 14 Proc. Feuchtigkeit aus der fnehmen. Hat es nicht mehr als 5 Proc. aufgenommen, so erhält es durch das Trocknen ühere Wirksamkeit wieder; enthält es aber mehr Feuchtigkeit, so verliert es die Eigen- rasch zu verbrennen, und beim Trocknen überziehen sich die einzelnen Körner mit einer perkruste, wodurch die gleichförmige Mischung und folglich auch die Wirksamkeit des is leidet. Selbst gutes, anscheinend trockenes Pulver enthält wenigstens 2 Proc. Wasser. — ug auf die Entzündlichkeit des Schiesspulvers durch Schlag und Stoss hat man gefunden, n leichtesten durch den Schlag von Eisen auf Eisen, von Eisen auf Messing, von Messing ssing eine Entzündung eintritt, minder leicht von Blei auf Blei, von Blei auf Holz, am ten leicht von Kupfer auf Kupfer oder von Kupfer auf Bronze. Wird trockenes Pulver einer Temperatur von 270° ausgesetzt, so verpufft es.

Producte der Verbrennung. Bunsen und Schischkoff fanden (1857) ein und Scheibenpulver zusammengesetzt aus:

Salpeter	78,99 Proc.
Schwefel	9,84
Kohle	{ Kohlenstoff 7,69
	{ Wasserstoff 0,41
	{ Sauerstoff 3,07
	{ Asche Spuren

	Der Pulverrückstand	Der Rauch
	bestand aus	
Kaliumsulfat	56,62	65,29
Kaliumcarbonat	27,02	23,48
Kaliumthiosulfat	7,57	4,90
Schwefelkalium	1,06	—
Kaliumhydroxyd	1,26	1,33
Schwefelcyankalium	0,86	0,55
Salpeter	5,19	3,48
Kohle	0,97	1,86
Ammoncarbonat	} Spuren	0,11
Schwefel		—

Die gasförmigen Verbrennungsproducte zeigten folgende vol. Zusammensetzung:

Kohlensäure	52,67 Proc.
Stickstoff	41,12
Kohlenoxyd	3,88
Wasserstoff	1,21
Schwefelwasserstoff	0,60
Sauerstoff	0,52

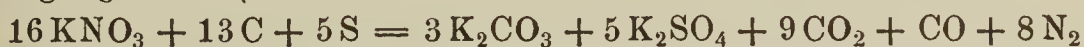
Die Umsetzung, welche das Schiesspulver beim Abbrennen erleidet, lässt sich nach Bunsen und Schischkoff durch folgendes Schema ausdrücken:

1 g Pulver	{	Salpeter	0,789	{	gibt verbrannt	{	K ₂ SO ₄	{	Rückstand 0,680	{	K ₂ SO ₄	
		Schwefel	0,098				K ₂ CO ₃				K ₂ CO ₃	
		Kohle	C				0,076				K ₂ S ₂ O ₃	K ₂ S
			H				0,004				KCN	KCNS
			O				0,030				KNO ₃	KNO ₃

Die Pulververbrennung besteht aus zwei nacheinander stattfindenden Processen: a) Oxydationsprocess, während dessen schwefelsaures Kalium, kohlsaures Kalium, Kohlenstoff und Stickstoff, vielleicht auch ein Theil des Kohlenoxyds gebildet werden; b) einem Reducationsprocess, während dessen frei gebliebener Kohlenstoff reducirend auf das im Anfange der Verbrennung gebildete schwefelsaure Kalium und freier Schwefel zersetzend auf das kohlsaure Kalium einwirkt. Das Zweifach-Schwefelkalium wird während dieses zweiten Abschnittes der Verbrennung gebildet. Der erste Theil der Verbrennung, die eigentliche Explosion des Pulvers, findet selbst bei Schiesspulvern von sehr verschiedener Zusammensetzung, nach der Gleichung (3):



Es ist jedoch wahrscheinlich ist, dass sich zugleich Kohlenoxyd bildet, so wird man wohl den Vorgang durch (4):



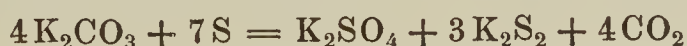
n. Die Pulverbestandtheile und Verbrennungsproducte stehen nach Gleichung 4 nahe denselben Verhältnissen, wie nach Gleichung 3. Diese Gleichung 3 stellt die möglichste Vertheilung des Sauerstoffes des zersetzten Salpeters auf die genannten Verbrennungsproducte dar. Da nun die molecularen Verhältnisse der Verbrennungsproducte nach Gleichung 4 sehr nahe liegen, so folgt, dass das Sauerstoffverhältniss der Verbrennungsproducte nach Gleichung 4 dem möglichst einfachen nahe entspricht. Erfolgt die Verbrennung nach Gleichung 4, also ohne Bildung von Schwefelkalium, so ist die Wärmeentwicklung die möglichst grösste, welche eine Mischung von Salpeter, Kohlenstoff und Schwefel unter Verbrennung hervorbringen kann, dass die Bildungswärmen von Kohlensäure, schwefelsaurem Kalium und kohlsaurem Kali im möglichst einfachen Verhältniss zu einander stehen. Das Verhältniss der Bildungswärmen ist:



Die erwähnten Beziehungen der Wärmeentwicklung und Sauerstoffvertheilung bedingen viel grössere Brennbarkeit der Mischung: $16\text{KNO}_3 + 13\text{C} + 5\text{S}$ und veranlassen so, dass Bestandtheile von Pulversorten sehr verschiedener Zusammensetzung im ersten Stadium im Verhältniss dieser Mischung, nach Gleichung 4 verbrennen. Die gebräuchlichen Pulversorten enthalten aber mehr Kohlenstoff und Schwefel als Gleichung 4 verlangt. Dieser Mehrbetrag an Kohlenstoff und Schwefel bleibt am Ende des ersten Aktes der Verbrennung übrig. Der Kohlenstoff geht nun auf das schwefelsaure Kalium nach der Gleichung:

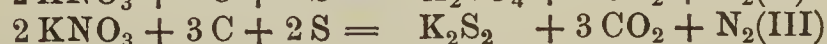
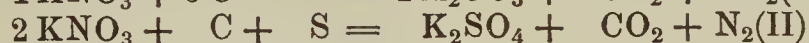
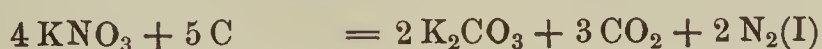


Der Schwefel auf das kohlsaure Kalium nach:

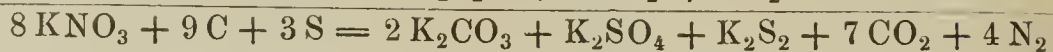
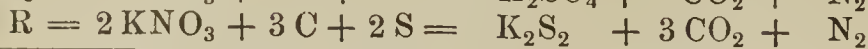


Die Reactionen vereinigt bilden das zweite Stadium der Pulververbrennung. Diese Reactionen sind exotherme, Wärme wird nicht entwickelt, sondern verbraucht, sie sind nicht explosiver sondern verlaufen verhältnissmässig langsam, so dass sie in der Praxis wohl selten zum Vorschein kommen. Eine Mischung von: $16\text{KNO}_3 + 8\text{C} + 8\text{S}$ entwickelt von allen möglichen Mischungen, welche 16 Mol. Salpeter enthalten und gerade auf zu K_2CO_3 , K_2SO_4 , K_2S_2 , CO_2 und N_2 , zu drei oder vier von diesen Producten verbrennen können, die grösste Wärme- und Gasmenge, sowie eine Mischung von $16\text{KNO}_3 + 24\text{C} + 16\text{S}$ die grösste Gas- und Wärmemenge.

Lebus stellt ferner (J. 1891) folgende Reactionen auf:



Man bezeichnet man $4\text{KNO}_3 + 5\text{C}$ mit P, $2\text{KNO}_3 + \text{C} + \text{S}$ mit Q und $2\text{KNO}_3 + 3\text{C} + 2\text{S}$ mit R. Dann lassen sich alle möglichen Sorten Schiesspulver von rationeller Zusammensetzung in Gruppen der Sätze P, Q und R in verschiedenen Verhältnissen betrachten. — Die Eigenschaften des Schiesspulvers leiten sich von den Eigenschaften der darin angenommenen Sätze P, Q und R ab. — Die Verbrennung des Schiesspulvers ist also aus der Verbrennung der in dem Pulver angenommenen Sätze P, Q und R zusammengesetzt. P liefert die grösste Energie, Q die grösste Wärme und R die grösste Gasmenge bei Vergleichung gleicher Gewichte. — Der Satz P entspricht nach Gleichung (I), der Satz Q nach Gleichung (II). Die Verbrennung des Satzes R lässt sich aus mehreren Reactionen, deren Endresultat durch Gleichung (III) dargestellt wird. — Als Beispiel mag das Pulver von Le Bouchet dienen. Die Zusammensetzung desselben lässt sich durch die Symbole P + Q + R ausdrücken, wenn man in der Kohle 75 Proc. Kohlenstoff annimmt. Die Verbrennung dieses Pulvers erklärt sich dann in folgender Weise:



Es gibt Pulversorten, welche nur einen oder zwei der genannten Sätze enthalten. Frankreich verbrauchte Sprengpulver besteht nur aus Satz R, das braune westfälische aus $2P + Q$. — Die eigentliche Pulverexplosion besteht aus der Verbrennung der Sätze P. Während der Verbrennung von Satz R wird Kaliumsulfat durch Kohlenstoff reducirt. Reaction erfordert Zufuhr äusserer Wärme und verläuft verhältnissmässig langsam. Pulver:

$\text{KNO}_3 + 20,7 \text{C} + 6,8 \text{S} = 3,885 \text{K}_2\text{CO}_3 + 13,8 \text{CO}_2 + 1,428 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{CO} + 2,686 \text{K}_2\text{S}_2$ gibt demnach 24,8 Mol. Gase für 2082 g Pulver, somit für 1 g = 266,7 cc. — Die Wärme für jedes Verbrennungsproduct wird erhalten, wenn man den betreffenden Coëfficienten in Gleichung mit der Bildungswärme multiplicirt.

3,885 (K_2CO_3)	gaben	$3,885 \times 279\,530 = 1\,085\,974 \text{ w}$
1,428 (K_2SO_4)	„	$1,428 \times 344\,640 = 492\,146$
2,686 (K_2S_2)	„	$2,686 \times 108\,000 = 290\,088$
13,810 (CO_2)	„	$13,81 \times 97\,000 = 1\,339\,569$
3,000 (CO)	„	$3,00 \times 29\,000 = 87\,000$
		<hr/> 3 294 777 w

Geht ab die Bildungswärme von 16 Mol. Salpeter . .	1 911 680
	<hr/> 1 383 097 w

Diese Wärmemenge wird von 2082 k Pulver geliefert. Demgemäss gibt 1 k 1 383 097: 664,3 w. — 1 g des Pulvers, dessen Zusammensetzung durch die Symbole $16 \text{KNO}_3 + 6,8$ gedrückt wird, liefert also 266,7 cc Gas und 664,3 w das Product beider: $266,7 \times 664,3 =$ dient, nach dem Vorschlag Berthelot's, als Maass für die relative Leistungsfähigkeit. den gewonnenen Zahlen lassen sich die bezüglichen Gas- und Wärmemengen für einen Theil Pulver leicht finden. — Bei constantem Salpeter- und Schwefelgehalt wächst die Leistungsfähigkeit mit dem Kohlenstoff, und bei constantem Salpeter- und Kohlenstoffgehalt vermindert sich dieselbe, wenn die Menge des Schwefels grösser wird. —

Verbrennungstemperatur von Schwarzpulver im Vergleich mit Nitrolose berechnete Wüch (J. 1891, 440):

1) Schwarzpulver	$2 \text{KNO}_3 + 3 \text{C} + \text{S} = \text{K}_2\text{S} + 3 \text{CO}_2 + 2 \text{N}_2$
2) Pulver mit 1 Mol. Trinitrocellulose und 2 Mol. Dinitrocellulose	$\text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3\text{O}_5 + 2 \text{C}_6\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{O}_5 = \text{CO}_2 + 17 \text{CO} + 10 \text{H}_2\text{O} + 7 \text{N} + 3 \text{H}_2$
3) Pulver mit 1 Mol. Trinitrocellulose und 1 Mol. Dinitrocellulose	$2 \text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3\text{O}_5 + 2 \text{C}_6\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{O}_5 = \text{CO}_2 + 23 \text{CO} + 15 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{N}_2$
4) Pulver mit 2 Mol. Trinitrocellulose und 1 Mol. Dinitrocellulose	$2 \text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{O}_5 = \text{CO}_2 + 16 \text{CO} + 11 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{N}_2$
5) Pulver aus reiner Trinitrocellulose	$2 \text{C}_6\text{H}_7(\text{NO}_2)_3\text{O}_5 = 3 \text{CO}_2 + 9 \text{CO} + 7 \text{H}_2\text{O} + 7 \text{N}_2$
6) Nobel'sches Ballistit (1 Th. Nitro- glycerin, 1 Th. Dinitrocellulose)	$10 \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}_3 + 9 \text{C}_6\text{H}_8(\text{NO}_2)_2\text{O}_5 = 26 \text{CO}_2 + 58 \text{CO} + 61 \text{H}_2\text{O} + 48 \text{N}_2$
7) Nitroglycerin	$2 \text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}_3 = 6 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{N}_2$

Mit Rücksicht auf Wiedemann's Versuche über Kohlensäure (wonach die spec. Wärme für je 1° um 0,000155 wächst) nimmt er diese Ziffer allgemein für die Verbrennungsproducte der Pulver an. Hieraus ermittelt er die Formel:

$$t = \frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 2 Q_r \cdot a}}{a}$$

worin c_0 = absolute specifische Wärme der Explosionsproducte,

Q_r = Wärmemenge, welche 1 k bei der Explosion abgibt (reducirte Wärmemenge),

$a = 0,000155$.

Werden in diese Formel die von Bunsen und Schischkoff (S. 579) gefundenen Werthe für $c_0 = 0,18548$ und für $Q_r = 620 \text{ w}$ eingeführt, so ergibt sich für das Schwarzpulver als Verbrennungstemperatur $t = 1874^\circ$; ferner:

Laufende Nummer :	2	3	4	5	6	7
Wärme k	0,801	1,098	0,846	0,594	4,538	0,454
Wärmemenge w	806	862	914	1010	1133	1427
Wärme c ₀	0,2183	0,2146	0,2121	0,2064	0,2110	0,1971
Temperatur t ⁰	2110	2234	2329	2516	2697	3005
Energiemenge E _r (red. Energiemenge in k/m)	341 744	365 488	387 536	428 240	480 392	605 048
Wärmemenge Q _r ' (vom absol. Punkt ger.) für Schwarzpulver	866	920	972	1066	1190	1480

Die Wärmemenge Q_r' kann als Maass für die Kraftleistung angesehen werden, indem die Leistung nur von Q_r' abhängt und dieser Grösse direct proportional ist.
Die theoretische Arbeit von 1 k der Sprengstoffe ¹⁾ ergibt sich zu:

Sprengstoff	Theoretische Arbeit mk	Werthverhältniss
Pulver mit 62 Proc. Salpeter	242 335	1,00
Dynamit mit 75 Proc. Nitroglycerin	548 250	2,26
Dynamit mit 92 Proc. Nitroglycerin	766 913	3,16
Dynamit mit 99 Proc. Nitroglycerin	794 565	3,28

Nach J. Trauzl kann 1 k Schwarzpulver in einem Würfel von 100 mm Seite ein-
bar, in 0,01 Secunde über 200,000 mk, 1 k Dynamit, einen Würfel von nur 90 mm Seite
nend, schon in 0,00002 Secunde gegen 1 000 000 mk Arbeitsleistung entwickeln. Wollte
B. durch Federn die Arbeit aufstapeln, welche 1 k Pulver in 0,01 Secunde zur Verfügung
o müssten 10 Männer fast 1 Stunde lang in voller Thätigkeit sein. Um jedoch in dem
windend kleinen Zeittheilchen, in welchem 1 k Dynamit detonirt, dieselbe Leistung zu
wären gegen 2000 Mill. Menschen oder gegen 300 Mill. Pferdestärken erforderlich. Beim
des Menschen verbrennt 1 k Kohlenstoff zu Kohlensäure erst in etwa 50 Stunden. Hier,
beim Verbrennen von 1 k Kohle in einem Ofen, werden ebenso wie bei der Explosion von
nadamit etwa 8000 w, entsprechend einer Leistung von 3 000 000 mk entwickelt; nur ge-
dies beim Dynamit in einem so kleinen Zeitraume, dass ausserordentlich hohe Tem-
en entstehen, welche das Volumen der Gase und damit die Spannung ungeheuer ver-
n. Während 5 k Pulver, auf einer 19 mm-Eisenplatte angezündet, verpuffen, ohne dieselbe
gen, schlägt 0,5 k Dynamit eine Eisenplatte von 26 mm vollkommen durch, wobei eine
ng von über 10 000 Atm. wirkt. Vgl. J. 1885, 258; 1886, 326 u. 333.
ur Einleitung einer Explosion ist eine gewisse Anzahl von Schwingungen besonderer
orderlich. Nach Guttmann explodirt Chlorstickstoff, wenn er in siedendes Wasser
en wird. Bestreicht man ein winziges Papierstückchen mit Jodstickstoff, dessen
ionstemperatur 100° ist, und lässt es von etwa 1 m Höhe aus frei zur Erde flattern, so
irt es beim Berühren der Erde. Legt man ein solches Papierstückchen auf eine Bassgeige
reicht die H-Saite, so bleibt es unbeeinflusst, es explodirt aber, wenn man die G-Saite
t, welche eine grössere Schwingungszahl als 60 in der Secunde hervorruft. Wird eine
ladung im verdämmten Bohrloche entzündet, so brennt sie schichtenweise so lange ab, bis
sdruck und die Wärme Explosion bewirken.
Entzündet man solcherart Dynamit, so wird es bloss verbrennen, ohne zu detoniren.
man sie auf einen Amboss und führt einen scharfen Schlag in einem Winkel (glancing blow),
den alle Sprengstoffe der Praxis detoniren. Dynamit explodirt zwischen Stahl und Stahl
er Schlagarbeit von 0,75 mk, Pulver bei einer solchen von 7,75 mk; während jedoch die
sion durch das ganze Pulver sich fortpflanzt, detonirt Dynamit gewöhnlich nur an der vom
e getroffenen Stelle. Lässt man über einer Schiessbaumwollladung eine Dynamit-
e detoniren, so wird erstere bloss ausbrennen; umgekehrt wird Schiesswolle das Dynamit
zur Explosion bringen. Jeder Explosivstoff hat eine bestimmte Temperatur, über welche
er nicht plötzlich erwärmt werden kann, ohne dass er detonirt; diese Temperatur ist
für Jodstickstoff 100°, für Nitropräparate durchschnittlich 180 bis 184°, für Pulver zwischen
ad 320° u. s. w.

Sonstige Pulversorten. Wiederholt ist versucht, den Kalisalpeter den viel billigeren aber hygroskopischen Natronsalpeter zu ersetzen. Von neueren schlägen seien folgende erwähnt:

Die Westfälisch-Anhaltische-Sprengstoffgesellschaft (J. u. 1898) empfiehlt

Natronsalpeter	69 Proc.
Kalisalpeter	5
Schwefel	10
Steinkohlenpech	15
Kaliumbichromat	1

Der Sprengstoff, Petroklastit oder Haloklastit genannt, soll vor dem Schwarzpulver haben. — Statt Pech können auch Oele verwendet werden.

Diorexin von Pancera enthält (J. 1897):

Kalisalpeter	42,78 Proc.
Natronsalpeter	23,16
Schwefel	13,40
Kohle	7,49
Holzmehl	10,97
Pikrinsäure	1,65
Feuchtigkeit	0,55

Der Sprengstoff von Müller (J. 1898) besteht aus Schwefel, Carbonsäure, Salpetersäure, Holzmehl, Braunstein u. dgl.

Weit mehr Erfolg hat die Verwendung von Ammoniumnitrat, besonders Sicherheitssprengstoffe (S. 601).

Kaliumchlorat kann, wie bereits S. 524 erwähnt, u. U. sehr heftig explodieren. Es wurde vielfach für Sprengmittel verwandt; z. B. Kometpulver (Amerika).

Kaliumchlorat	75 Th.
Harz	25

Nach v. Stubenrauch (J. 1897) werden gemischt

80 Proc. chlorsaures Kalium,
5,5 bis 7,5 Proc. Theer,
12 bis 14 Proc. Kohle,
$\frac{1}{2}$ bis 1 Proc. kohlensaure Magnesia oder kohlensaurer Kalk.

Das rauchschwache Schiesspulver von v. Brauk (J. 1893) besteht aus 100 Th. Kaliumchlorat, 12 Th. Harz und 25 Th. Caragheenmoosextract.

Die Société Bergés (J. 1898) will Kaliumchlorat mit Azobenzol, Diazopikrat, Nitronaphtalin u. dgl. mischen.

Pyrodiolit. Nach Turpin (J. 1899) geben 1 Mol. Kaliumchlorat und $\frac{1}{2}$ Mol. Calciumacetat nach der Krystallisation ein detonirendes Pulver mit geringer Wärmeeentwicklung. Diese Stoffe mit Bichromaten gemischt geben Doppeloxydationspulver. Setzt man diesen Gemengen Chlorat, Kohle und Theer, sowie einen wärmeabsorbirenden Stoff zu, so entstehen flammlose Sprengmittel, z. B.: 35 g Doppelacetochlorat des Calciums oder Kaliums, 45 Kaliumchlorat, 5 Pflanzenkohle, 18 Gastheer, 15 Barytcarbonat des Ammoniums oder Natriums oder Ammoniumoxalat. Oder: 35 g Doppelchlorobichromat des Kaliums oder Ammoniums, 10 Kalium-, Natrium- oder Ammoniumacetat, 15 Kaliumchlorat, 15 Baryt oder Bicarbonat oder Oxalat, 5 Pflanzenkohle, 18 Theer.

Als Promethen empfiehlt Jewler (J. 1898) mit Kaliumchlorat und Braunstein gefüllte Patronenhülsen, deren Inhalt unmittelbar vor dem Gebrauch mit Erdöl oder Terpentinöl getränkt wird.

Carlson (J. 1897) empfiehlt folgende Mischungen: a) 60 Th. Holzkohlenpulver und 170 Th. Ammoniumperchlorat, b) 1710 Th. Rohrzucker und 5640 Th. Ammoniumperchlorat, c) 168 Th. Dinitrobenzol und 470 Th. Ammoniumperchlorat. — Bei Schiessversuchen mit Abel-Trauzl's Brisanzmesser zeigte es sich, dass die Mischungen, welche denjenigen unter a) am meisten gleichen, weniger brisant sind als Dynamit; die Mischungen, welche denjenigen unter b) am meisten gleichen, nähern sich in Bezug auf die Brisanz dem Dynamit, und diejenigen, welche c) gleichen, übertreffen Dynamit erheblich in Bezug auf die Brisanz und dürften sogar noch kräftiger sein als Nitroglycerin. Man kann deshalb mit einem Zusatz von z. B. Vaseline, welches die Härte herabsetzt, in geeigneter Menge einen plastischen Sprengstoff erhalten von der Consistenz, die man gerade wünscht.

Pulverprobe. Um die Kraft des Schiesspulvers zu messen, die bei gleichen Bestandtheilen von der mechanischen Bearbeitung abhängig ist, bedient man sich der Probemörser, der Hebelprobe, der Pendelprobe, des Chronoskops, der Bleiprobe u. s. w. ¹⁾. Das Schiesspulver wird durch die sog. rauchlosen Pulver (S. 596) verdrängt.

Feuerwerkerei. Unter Feuerwerksätze versteht man in der Kriegs- und in der Lustfeuerwerkerei Mischungen von brennbaren Stoffen, wie Kohle, Schwefel u. s. w. mit Sauerstoff abgemessen, hauptsächlich Salpeter und Kaliumchlorat. Je nach ihrer Bestimmung nennt man diese Leucht-, Brandsätze, Zündsätze, Leuchtsätze u. s. w. **Farbige Feuer.** Gebräuchliche Mischungsverhältnisse sind:

	Grün	Roth	Gelb	Blau
Kaliumchlorat	32,7	29,7	—	54,5
Schwefel	9,8	17,2	23,6	—
Holzkohle	5,2	1,7	3,8	18,1
Baryumnitrat	52,3	—	—	—
Strontiumnitrat	—	45,7	—	—
Natriumnitrat	—	—	9,8	—
Kupfer-Ammon-Sulfat	—	—	—	27,4
Salpeter	—	—	62,8	—
Schwefelantimon	—	5,7	—	—

Der Leuchtthurm hat sich eine Mischung von Baryumoxalat mit Kaliumchlorat bewährt. Eine weisse Flamme, welche mit einem prachtvoll blauen Rande umgeben ist, erhält man durch die Mischung aus 20 Th. Salpeter, 5 Th. Schwefel, 4 Th. Schwefelcadmium und 1 Th. Kohle. Kalium gibt eine grüne Flamme ²⁾.

Nitroglycerin ³⁾. Das Nitroglycerin (Sprengöl, Pyroglycerin, Glyceryltrinitrat, $C_3H_5(NO_3)_3$), wurde i. J. 1847 durch Sobrero entdeckt, von A. Nobel im J. 1862 aber zuerst fabrikmässig dargestellt und als Sprengmittel in die Technik eingeführt.

Die Herstellung von Nitroglycerin dienen grosse, gelöthete Bleigefässe von 1 m Durchmesser und 1 m Höhe für die Verarbeitung einer Post von 100 k reinem Glycerin von 31° B., 450 k Schwefelsäure mit 98 Proc. Monohydrat und Salpetersäure von 1,501 spec. Gew., wobei aus 100 Th. Glycerin 212 Th. Nitroglycerin erfolgen. Der Apparat enthält 100 m Kühlschlangen von 35 mm Querschnitt und ist mit einem Deckel geschlossen, durch dessen Glasfenster man den Verlauf des Processes beobachten kann.

Vgl. Upmann: Das Schiesspulver; Guttman: Explosivstoffe; ferner J. 1882, 408; 1883, 390; 1884, 371; 1886, 319; 1887, 38, 495 u. 499; 1891, 429. — Sicherheitsvorschriften: J. 1891, 447; 1892, 379; 1893, 539; 1899, 478.

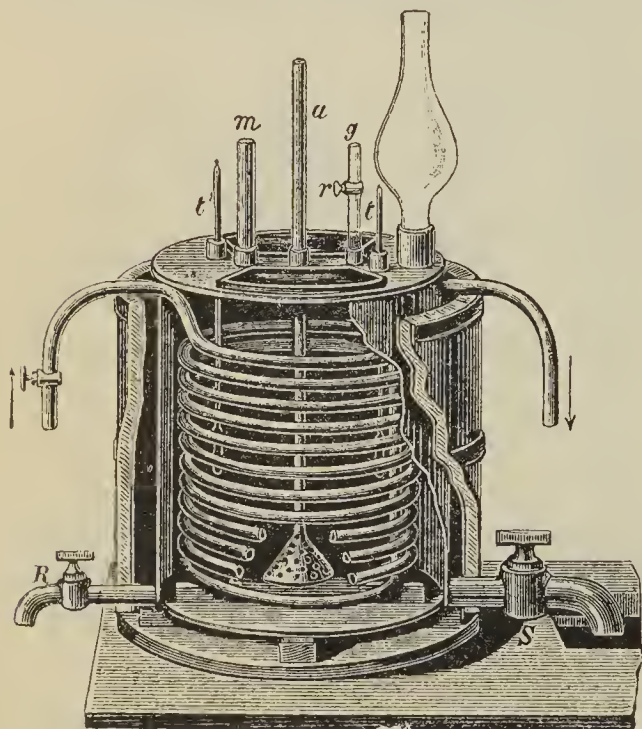
Es ist daran zu erinnern, dass das Zusammenreiben der Stoffe sehr gefährliche Folgen zur Folge haben kann. Die Materialien sind einzeln fein zu reiben und bloss mit einem feinen Sieb unter einander zu mengen.

J. 1880, 375; 1881, 341; 1882, 404 u. 407; 1883, 390; 1884, 371; 1886, 319; 1887, 38, 495 u. 499; 1891, 429. — Sicherheitsvorschriften: J. 1891, 447; 1892, 379; 1893, 539; 1899, 478.

der chemischen Reaction beobachten kann. Die entstehenden Dämpfe entweichen einen Gasabzug ins Freie. Die Ballabene'sche Rührung mit Pressluft mündet am Boden des Gefässes und erhält die Flüssigkeit in fortwährender stürmischer Bewegung, während das Glycerin durch ein Rohr einfliesst. Die Operationstemperatur ist 30°C, dient zur Kühlung gewöhnliches Brunnenwasser bei 30 Minuten Arbeitsdauer 100 k Glycerin. Seltener arbeitet man in Deutschland mit Posten von 200 k, doch in Amerika mit solchen bis zu 2000 k in grossen ovalen offenen Kesseln, in denen auf einer Welle ein Rad mit 8 Schaufeln an dem Umfange befindet, welche die fließende Glycerin bei ihrer Umdrehung unter das Säuregemisch drücken. Die Rührung gestattet die Anwendung von auf 34° erwärmtem Glycerin, welches wegen seiner Dünnflüssigkeit sich leichter mit den Säuren mischt, wodurch Zersetzungsapparate nicht mehr vorkommen, wozu auch die Reinheit des Glycerin und der Säure beiträgt.

Einer kurzen Beschreibung der Nitroglycerinfabrik in Cengio, Italien, sei die Abbildung des Nitrirapparates (Fig. 504) entnommen. Zwar benutzt man

Fig. 504.



meist zwei und mehr Kühlschlangen, erspart man einen Ablasshahn *R* und benutzt nur den Sicherheitshahn *S*. Das Glycerinzufussrohr *g* ist mit einem Hahn *r* versehen; die Luftrührvorrichtung zeigt unten die siebförmige Lochung. Die Säure fliesst durch Rohr *m* zu. Das ausser Aussen gekühlte Bleigefäss trägt im Deckel ein Thermometer *t* (J. 1890).

Früher geschah die Trennung des Nitroglycerins von den Säuren auf directem Wege durch Einlaufenlassen der sauren Masse in einen Bottich mit Wasser, wobei die Säuren verloren gingen. Zur Trennung dienen meist grosse viereckige trichterförmige Bleigefässe mit Glasfenster an der einen Seite und mit Glasdeckel versehen. Ein Fuss mit Abflusshähnen dient zum Ablassen der Säuren und des Nitroglycerins und ermöglicht eine scharfe Trennung beider, da die Trennungsschicht

deutlich sichtbar ist. Auf diese Weise werden 97 Proc. der rückerhältigen Säure wiedergewonnen. Die bei 25° stattfindende Trennung dauert etwa 1 Stunde. Bei der im sog. Apparatschuppen stattfindenden Trennung fliesst das saure Nitroglycerin durch die Filtrirschuppen und wird durch sorgfältiges Waschen von jeder Spur Säure befreit. Die noch immer Spuren von Nitroglycerin enthaltenden Säuren gelangen in die Nachscheidung. Die Reinigung des Nitroglycerins geschieht durch Einfliessenlassen in ein Gefäss, durch Luftrührung bewegtes Wasser in einem Bleibottich, nach 2- bis 3maligem Wechsel durch Anwendung von heissem Waschwasser, vollständiges Neutralisiren mit Soda und Filtriren. In der Nachscheidung werden durch tagelanges Stehen der Säuren die letzten Reste Nitroglycerin beseitigt und wird zur Wiedergewinnung der Salpetersäure ein Denitrificator angewandt, ein 4 m hoher, mit säurefestem Gestein ausgekleideter Cylinder, in welchem über Bimssteine oder Koks die Säure gegen strömende entgegen eingeführter Luft und Wasserdampf, durch welche sich die Säure in Salpetersäure von etwa 36° B. und Schwefelsäure von 56° B. spalten und als Endproducte verkauft werden. Behufs noch besserer Verwendung der Säuren werden dieselben nach Verlassen der Nachscheidung einer Reinigung unterworfen und ihr Stief

durch Zusatz von Salpetersäure auf ein gewünschtes Maass erhöht, so dass sie zur Fabrication von Nitrocellulose u. s. w. verwandt werden können. Die erfolgenden Abänderungen dienen zur Darstellung von 48^o B. Salpetersäure aus Chilisalpeter, bei welcher Einheit ihr Stickstoffgehalt in für die Nitroglycerinerzeugung geeigneter Form gewonnen wird.

Kurz empfahl das Glycerin mit Luft emulsirt in die Säure einzutreiben. In der Fabrik zu Vonges mischt man nach *Boutmy* das Glycerin zunächst mit Schwefel und führt das erhaltene Sulfoglycerin in die Salpeterschwefelsäure. Die Temperaturerhöhung beträgt dann nur 21^o, beim directen Verfahren dagegen 41^o. In englischen Anlagen hat sich das Verfahren jedoch nicht bewährt (J. 1892, 379).

Eigenschaften. Nitroglycerin bildet ein farbloses Oel; das technische Product ist selbstlich. Spec. Gew. 1,6. Im Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether u. s. w. Der Kälte ausgesetzt, krystallisirt es in langen Nadeln. In dünner Schicht ausserhalb, lässt es sich nur schwierig entzünden und brennt nur theilweise ab; es lässt sich durch ständiges Erwärmen ohne Zersetzung verflüchtigen. Nach *de Bruyn* (J. 1896) siedet es unter 200^o, explodirt aber schon bei 190^o 1).

Nach *Cronquist* (J. 1894) hängt die Empfindlichkeit des Nitroglycerins gegen den Stoss von der Temperatur ab; unter der Ramme und zwischen Stahlplatten detonirt Nitroglycerin bei 0,6 bis 0,7 mk, bei 15^o unter 0,8 mk, bei 0^o (ganz gefroren) unter 1,0 bis 1,5 mk, dabei 10 bis 12^o, im Gemenge von flüssigem und festem Oel, bereits unter 0,3 bis 0,4 mk. Auf diesem Grunde erhält man mit gefrorenem Nitroglycerin beim zweiten Rammenschlage eine Detonation, nachdem ein Theil des festen Sprengstoffes beim ersten Schlage aufgethaut ist, so dass der zweite ein Gemenge von festem und flüssigem Oele trifft. Die Ursache der grösseren Empfindlichkeit des Gemenges liegt in der Härte der Nitroglycerinkrystalle 2). Zur Verwendung lässt man das Nitroglycerin von porösen Stoffen aufsaugen. Zu den Sprengstoffen mit inactivem Aufsaugestoffe gehören u. A. Kieselguhrdynamit mit 75 Proc. Kieselguhr und 75 Proc. Nitroglycerin; Lithofracteur, Kieselguhrdynamit mit 75 Proc. Schwarzpulver; Lithofracteur und Dualin von *Dittmar*, mit Sägespänen als Aufsaugestoff und Salpeterzusatz; Carbodynamit. Eine grosse Anzahl neuer Sprengpräparate sind durch Zusatz von salpeter- und chlorsauren Salzen, Schwefel, Schwefelmetallen, organischen Stoffen u. s. w. zu Mischungen entstanden, welche die Wirkung des Nitroglycerins ersetzen sollen. Sprengstoffe mit activem Aufsaugestoff (S. 592).

Nitroglycerin wirkt giftig; schon in sehr kleinen Dosen verursacht es heftigen Kopfschmerz. Bei der Explosion scheint ein Theil unzersetzt verflüchtigt zu werden; ausserdem entstehen die Sprenggase stets Kohlenoxyd (J. 1888, 500).

Schiessbaumwolle 3). Schiessbaumwolle (Pyroxylin, Fulmicoton) wurde 1846 gleichzeitig von *Schönbein* und von *Böttger* entdeckt. Die Baumwolle wird zunächst durch Kochen mit Sodalösung gereinigt. Zur Nitrirung wird 1 Th. Salpeter (1,516 spec. Gew.) und 3 Th. Schwefelsäure (1,842 spec. Gew.) genommen. Im

Nach Versuchen von *Champion* (1871) verhält sich das Nitroglycerin beim Erwärmen in folgender Weise:

- bei 185^o siedend, unter Entwicklung gelber Dämpfe,
- „ 194^o langsame Verflüchtigung,
- „ 200^o rasche Verflüchtigung,
- „ 218^o lebhaftes Verbrennen,
- „ 241^o Detonation (schwierig),
- „ 257^o heftige Detonation,
- „ 267^o schwächere Detonation,
- „ 287^o schwache Detonation mit Flamme.

Bei hoher Hitze geht das Nitroglycerin in den sphäroidalen Zustand über und verflüchtigt sich ohne Detonation.

1) Prüfung von Nitroglycerin, Dynamit u. dgl. J. 1880, 379; 1881, 331; 1882, 383, 401 u. 413; 1884, 374; 1886, 321; 1895, 462.

2) J. 1880, 374 u. 380; 1881, 342; 1882, 420; 1883, 390 u. 397; 1884, 377; 1886, 322; 1891; 1891, 431.

Nitirräume stehen dicke Backsteinwände, an welchen für jedes Nitirgefäss ein derer Hohlraum (in Waltham-Abbey eine lange offene Rinne) angebaut ist und in kaltes Wasser fliesst. In diese Hohlräume kommen viereckige, gusseiserne Nitirgefässe, die an ihrem rückwärtigen Theile einen Rost tragen. Man arbeitet mit der 25fach grösseren Säuremenge als nothwendig, also etwa 70 k. In diese wird eine kleine Menge Baumwolle, gewöhnlich 0,5 bis 2 k eingetragen, mit einer Eisenherumgerührt, und nach beendigter Nitrirung mit der Gabel auf dem Roste ausgepresst. Da die Wolle trotz des Ausdrückens noch das 11fache ihres Gewichtes an Säure verbraucht, theils aufgesaugt hat, so wird ungefähr eine gleiche Menge in das Gefäss nachgeschüttet. Nach etwa 20 Beschickungen wird gewöhnlich das ganze Gemisch erneuert. Die Zeitdauer des Eintragens richtet sich nach der Menge: einmal zur Nitrirung gelangenden Baumwolle, und ist das Eintragen so langsam zu nehmen, dass eine Ueberhitzung nicht stattfindet. Solche locale Ueberhitzung aber selbst bei der sorgfältigsten Durchführung nicht zu umgehen, da die Säure unter derselben gepressten Baumwollklumpen nicht rasch genug einzudringen vermag. Die nitrirte Wolle wird dann von dem grössten Theile der Säure durch Schlämmbefreit, von wo sie so rasch als möglich in eine Waschmaschine gelangt. Man hat acht zu haben, dass die saure Wolle stets unter Säure oder Wasser sich befindet, mindestens gut bedeckt ist, sonst nimmt sie rasch Feuchtigkeit auf und zersetzt sich; wenn einmal eine Zersetzung begonnen hat, so ist es fast unmöglich, sie aufzuheben. Bei dieser Zersetzung entwickeln sich grosse Massen rother Dämpfe, und es sind deshalb entsprechende Vorkehrungen für Ventilation und Rettung getroffen sein. Je wärmer die Mischung und je weniger flüssige Säure sie enthält, desto leichter zersetzt sie sich; deshalb fangen Centrifugen am leichtesten Feuer an warmen und feuchten Tagen und seltener im Winter, ausgenommen Wasser, Oel oder andere fremde Substanzen fallen hinein.

Bei Verwendung von je 50 k Baumwolle ist nach Angabe der Ges. N. (J. 1894) das Gefäss *A* (Fig. 505 bis 508) entweder ein mit Blei ausgeschlagener Korb oder ein Behälter aus Eisen oder Thon auf einem Gestell anzuordnen. Das Gefäss *B* ist am besten etwa 15 mm stark aus Gusseisen herzustellen und sind auf

Fig. 505.

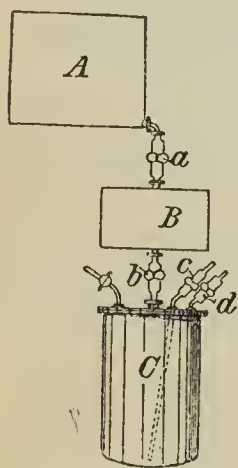


Fig. 506.

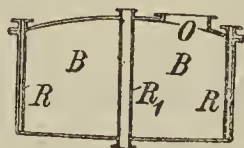


Fig. 507.

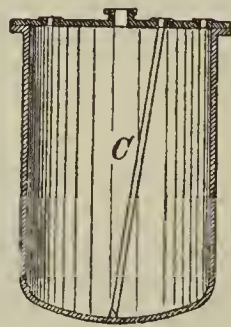
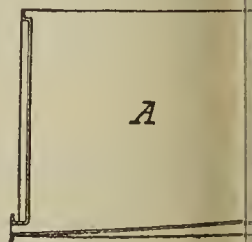


Fig. 508.



in dasselbe eingesetzten gelochten Cylinder *R* und *R*₁ von ähnlicher Stärke zu nehmen. Das Gefäss *B* ist auch auf einer Unterlage derart aufzustellen, dass der Hahn *b* zugänglich ist. Der grosse Deckel hat correspondirende Ausnehmungen mit dem gebogenen Oberrand des Gefässes und ist an dasselbe mittels einer Bleidichtung mit Kopf- und Mutterschrauben zu befestigen. Der Deckel der Arbeitsöffnung *o* ist mittels Kautschuk oder einer anderen Dichtung durch einen starken Bügel luftdicht aufgesetzt werden. *C* ist ein gewöhnliches gusseisernes Montejus und in die Erde

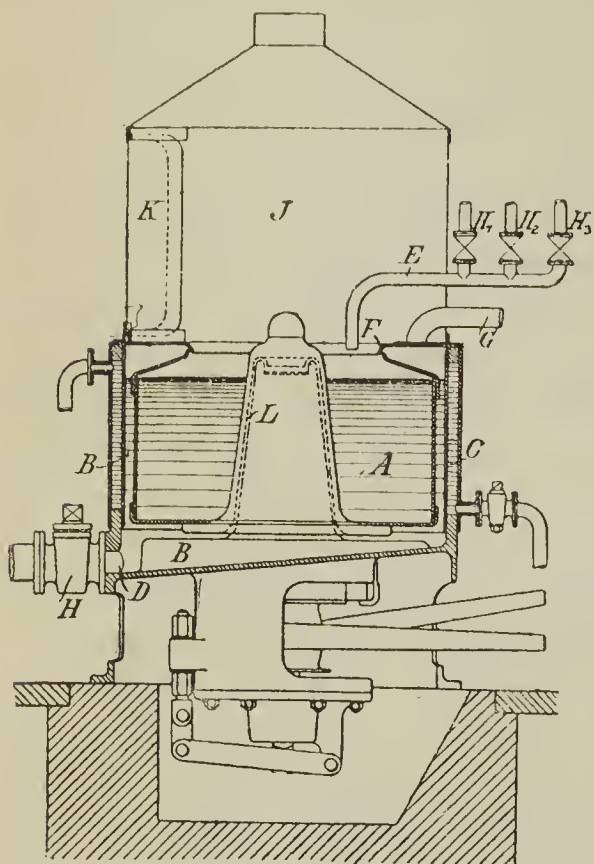
en. Die grossen Hähne *a b c* und *d* sind aus Thon und in Bleidüsen eincementirt. Schlagen werden sie an die Rohrstutzen der Apparate angeflantscht und ausserdem Wirbel durch Bügelschrauben fixirt. Die kleinen Hähne der Luftleitungen können aus Metall hergestellt sein. — Die zur Nitrirung nöthige Menge Salpetersäure und Schwefelsäure wird entweder in dem Gefäss *A* direct zusammengegossen oder aus dem Montejus (bei geschlossenem Hahn *a*) mittels Druckluft nach *A* gedrückt, wo das Gemisch durch Luft innig durchgerührt werden kann. Durch die Arbeitsöffnung des Nitrirapparats mit gereinigter trockener bez. gekrempelter Baumwolle, die möglichst fest gepresst wird, gleichmässig beschickt und dann die Arbeitsöffnung vollständig abgedichtet verschlossen. Nun wird der Hahn *b* geöffnet und mittels eines Strahlgebläses, einer Wasserstrahlluftpumpe, einer gewöhnlichen Luftpumpe oder eines mit comprimierter Luft zu betreibenden thönernen „Körtings“ nicht nur in *C*, sondern auch in *B* ein Vacuum erzeugt, wodurch natürlich auch selbst aus dem Lumen der Baumwollfaser die Luft entfernt wird. Zeigt nun ein an geeigneter Stelle angebrachtes Vacuummeter nahe die Luftleere an, so wird *b* geschlossen und *a* geöffnet. Dann dringt die Säure durch ihr Eigengewicht, unterstützt durch das erzeugte Vacuum, in den mit Baumwolle gefüllten, aber luftleeren Raum von *B*, und es füllt sich in sehr kurzer Zeit bis oben. Je nach der Grösse des Apparates theilt sich vom Hahn *a* ab das Säurezuströmröhr in zwei oder vier Rohre, welche an die entsprechenden Stellen an dem Apparatdeckel angebrachten Flantschenstutzen befestigt werden, so dass die Säure von zwei oder vier Seiten gleichzeitig eindringt. Mit der letzten, ganz geringen Menge Säure bleibt die Baumwolle nach Schliessung von *b* so lange stehen, bis der gewünschte Stickstoffgehalt der Nitrocellulose erreicht ist, was viel eher eintritt, als wenn man nach der alten Methode gearbeitet wird. Hierauf wird bei geöffneten Hähnen *a* und *b* das Vacuum mittels des erzeugten Vacuums die überschüssige Säure abgesaugt. Die Säure wird mit der nöthigen Menge Zusatzsäure gemischt, je nach der Einrichtung entweder nach *A* oder nach *A*₁ einer zweiten Apparatanordnung für eine nächste Operation geleitet. Nun kann entweder nach Oeffnen der Arbeitsöffnung von *B* unter Absaugung der Säuredämpfe durch die Pumpe die noch saure Nitrocellulose herausgenommen und in einen Nachholländer oder Rührbottich gebracht werden, oder es kann die Fabrikation so eingerichtet werden, dass nach Entleerung von *C* in ein anderes Gefäss man *A* bei geschlossenem Hahn *a* mit Wasser füllt, in *C* und *B* wieder ein Vacuum erzeugt und durch denselben Vorgang, wie früher die Säure, nun das Waschwasser durchsaugt, nur dass Hahn *b* stets geöffnet bleibt.

Die Nitrirvorrichtung von Wunderlich (J. 1893) erinnert an eine Wollwaschmaschine. — Nach Liedbeck (J. 1898) wird die Nitrirung der Cellulose gleichmässig mit dem Zermahlen in dem Holländer vorgenommen. Die Holländer sind, um das Ausbreiten von Säuredämpfen in dem Arbeitsraume zu verhindern, mit einer Haube umhüllt, die mit einem besonderen Abzugsrohre für die Dämpfe verbunden ist. Der Innere des Holländers ist mit einem Kühlmantel umgeben, damit die Nitrirung bei niedriger Temperatur stattfinden kann. Das Säuregemisch wird in den Holländer durch einen Trichter eingelassen und dieser dann in Bewegung versetzt, wonach die Cellulose, je nach dem Fortgang des Mahlens, allmählich zugesetzt wird, bis die für die Operation benötigte Menge der Cellulose eingeführt worden ist.

Die Nitrirschleuder von Selwig & Lange (J. 1892) unterscheidet sich von ähnlichen Apparaten, dass bei derselben der Säurebehälter wie bei einem gewöhnlichen Nitrirapparat feststeht und eine gelochte Schleudertrommel der gebräuchlichen Construction in demselben drehbar angeordnet ist. In diese Trommel, deren Innere sich durch die Löcher im Mantel ebenfalls mit Säure anfüllt, wird der zu nitrirende Stoff eingetragen, darauf der Nitrirprocess in bekannter Weise geleitet und

nach Beendigung desselben die Säure aus dem Behälter abgelassen. Sodann Trommel in schnelle Umdrehung versetzt und so die von dem Nitrirproduct auf Säure durch Abschleudern entfernt. *B* (Fig. 509) ist der cylindrische, mit eisernem Kühl- oder Wärmemantel *C* versehene, im Uebrigen gusseiserne Säurebehälter, welcher gleichzeitig das Gestell des ganzen Apparates bildet. Der Boden desselben ist an der Entleerungsöffnung *D*, welche der tiefsten Stelle desselben befindet, ist der ablasshahn *H* angebracht. *A* ist die theils aus Schmiedeisen, theils aus Gusseisen angefertigte Schleudertrommel, welche den Säurebehälter möglichst ausfüllt. Die Spindel, auf welcher die Trommel befestigt ist, geht durch den Boden des Säurebehälters aufsteigend, durch den kegelförmigen Aufsatz *L* hindurch nach oben, wo sie die Antriebsriemscheibe trägt und durch ein Spurlager unterstützt wird. Ihr Hals ist durch die Einwirkung der Säure dadurch entzogen, dass der obere Rand des Aufsatzes *L*, in welcher der ringförmiger, bis über den Innenrand der Trommel *A* hinüberreichender Deckel *F* über dem Säurebehälter verhindert, dass beim Eintragen des nitrirenden Materials in die mit Säure angefüllte Trommel etwas davon in den Zwischenraum zwischen letzterem und dem Mantel *C* fällt.

Fig. 509.



der über dem Behälter angeordnete Dunstfang (Giftherd), welcher mit der seitlichen Arbeitstür *K* versehen ist und welcher behufs Absaugens der Säuredämpfe, mit dem Exhaustor verbunden ist, *G* ist ein gleichfalls zu letzterem führendes Rohr, in den Deckel *F* einmündet und die während des Schleuderns auftretenden Säure abführt. *E* ist das Säurezuflussrohr, welches durch die Hähne *N* mit drei verschiedenen Säurebehältern verbunden ist. Das Nitriren findet in dem Apparat in genau derselben Weise wie in gewöhnlichen Nitrirapparaten statt. Nach Beendigung des Nitrirprocesses wird der Hahn *N* behufs Ablassens der überflüssigen Säure geöffnet, die Trommel in Umdrehung versetzt und so die letzte Säure aus dem Behälter ausgeschleudert, welches darauf aus der Trommel herausgenommen und wie gewaschen wird. — Schleuder von *Kron* (J. 1893) und *Sudenburger Maschinenfabrik* (J. 1891, 431).

In *Waltham-Abbey* wird die nitrierte Wolle ausgeschleudert, hierauf gibt man sie in einen grossen Waschbottich mit Wasser, in welchem ein Schaufelrad ist; sodann wird sie ein Mal ausgeschleudert. Ist dies geschehen, so kommt sie in andere Waschbottiche, in welchen das Wasser durch Dampfrohre erwärmt wird, welchem Soda, Kalk und Schlemmkreide zugesetzt sind, um die letzten Säurespuren zu neutralisiren. Von hier kommt die Wolle in Holz, wie sie in Papierfabriken gebräuchlich sind, um daselbst die verfilzte Schiesswolle in einen Zeugbrei zu verwandeln.

Das Trocknen von Schiesswolle ist gefährlich, wenn es mit unzuverlässigen Mitteln ausgeführt wird. Es wird allgemein angenommen, dass das Trocknen bei einer höheren Temperatur als 40° stattfindet. Wenn ein Strom warmer Luft über eine Schiesswollschicht streicht, so wird diese elektrisch, und die meisten, wenn nicht alle Brände in Schiesswolltrockenhäusern sind wahrscheinlich dem zuzuschreiben, dass es unterlässt, die Elektrizität abzuführen.

Nach Versuchen der Zellstofffabrik Waldhof (J. 1892) ist es für die Herstellung von Cellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$, wesentlich, dass der Zellstoff (Sulfit) fein und gleichmässig vertheilt ist. Die Fabrik reinigt daher die Holzfaser, indem sie das zerkleinerte Holz mit saurer schwefligsaurer Kalklösung behandelt, dann mit Chlorkalklösung bleicht, nach dem Auswaschen mit verdünnter Aetznatronlauge und dann die Masse nochmals mit Alkohol reinigt. Die sorgfältig gewaschene und getrocknete, fast völlig farblose Cellulose wird sodann in eine gleichmässige, faserartige Fasermasse verwandelt, die bei gelindem Druck sich zu Flocken ballt, mit Wasser aber sofort zu einem gleichmässigen, losen Brei zerfällt und nach dem Nitriren, Waschen und Trocknen ein Product liefert, welches bei längerem Erwärmen auf 70° das Jodkaliumstärkepapier bläuende, nitrose Zersetzungsproducte mehr abgibt. — Kallivoda (J. 1893) behandelt die Cellulose mit Säuren und Alkalien, Kallivoda (J. 1893) mit Kaliumpermanganat und Salpetersäure.

Für Darstellung gelatinirter Nitrocellulose wird nach Voswinkel (J. 1894) Baumwolle in 25 bis 30 k einer Lösung aus gleichen Theilen Zinkchlorid, Essigsäure und Salpetersäure eingetragen. Sodann stellt man das Gemisch 3 bis 4 Tage bei einer Temperatur von 10 bis 15° bei Seite. Nach dieser Zeit ist das Ganze zu einer gelatinösen Masse geworden. Diese wird durch Kneten und Waschen mit Wasser so lange gereinigt, bis das abfließende Wasser nicht mehr sauer reagirt. Dann wird das Product getrocknet bez. nass weiter verarbeitet.

Nitriertes Haferstroh (J. 1889, 473).

Jute als Rohstoff für Schiesswolle empfiehlt Mühlhäuser (J. 1892). Man behandelt die mit Natron gereinigte Jute am besten mit 15 Th. einer Salpeterschwefelsäure, aus 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 2 Th. conc. Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. bestehend. Das durch Waschen mit Wasser und verdünnter Sodalösung von aller Säure befreite und getrocknete Product stellt eine helle, bräunlich gelbe, aus unendlich vielen Fasern bestehende Wolle dar, welche der Hauptsache nach aus Pentanitrocellulose, $C_5H_7(ONO_2)_5$, besteht. Die Wolle ist unlöslich in Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Sie löst sich aber in Essigäther und bildet damit eine Gelatine, ebenso mit Nitrobenzol. Ebenso ist das Präparat in Aetheralkohol löslich. An der Luft entzündet, brennt die Wolle ruhig und rauchschwach ab. Explosionsversuche zeigten, dass mit Nitrojute ähnliche Wirkungen erzielt werden können wie mit Schiessbaumwolle. Durch Alkalien wird die Nitrojute zerstört, dabei zeigt es sich, dass das Alkali dem einmal angegriffenen Molecül alle NO_2 -Gruppen entzieht einen Theil derselben entzieht. — Leuschel (J. 1899) will Muscineen und Sphagneen nitriren.

Die Schiessbaumwolle hat das Ansehen gewöhnlicher Baumwolle und ist selbst unter dem Mikroskop nicht von derselben zu unterscheiden. Sie ist in Wasser, Alkohol und Essig unlöslich, schwer löslich in reinem Aether, löslich in alkoholhaltigem Aether und Essig. Bei längerem Aufbewahren erleidet die Schiessbaumwolle leicht eine freiwillige Zersetzung, die sogar mit einer Selbstentzündung endigen kann. Häufig lässt sich die Schiessbaumwolle bei 90 bis 100° ohne Gefahr der Entzündung trocknen, während die Entzündung schon bei 70° eingetreten sein soll. Die fürchterlichen Explosionen in Le Bouchet und Faversham, wo die Temperatur des Trockenraumes nicht über 45 bis 50° steigen konnte, machen die grösste Vorsicht beim Trocknen der Schiessbaumwolle nothwendig. Sie entzündet sich durch starken Stoss leicht. Die Schiessbaumwolle ist sehr hygroskopisch und lässt sich selbst längere Zeit in Wasser aufbewahren, ohne ihre explosiven Eigenschaften einzubüssen. Während Schiessbaumwolle oft als Trinitrocellulose, $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, angesehen wird, ist dieselbe nach Eder als Cellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$, aufzufassen, Collodiumwolle dagegen als Tetranitrat, $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$. (Vgl. J. 1886.) Nach Hoitsema (J. 1898) steigt der Stickstoffgehalt der Schiessbaumwolle bis zu einem Gehalt von $14,14$ Proc. N an. Lunge (J. 1899) bestätigt die Angabe von Vieille, dass die höchste durch Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure zu erreichende Nitrostufe $C_{24}H_{29}O_9(ONO_2)_{11}$ ist. Die durch Nitriren mit Gemischen von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure entstehende Pentanitrocellulose ist in Aetheralkohol unlöslich; die Möglichkeit der in diesen Gemischen entstehenden Producte scheint erst zu beginnen, wenn der Stickstoffgehalt auf etwa 190 cc NO heruntergeht. Die Annahme, dass in diesem Körper ein gemischtes Individuum, die Enneanitrocellulose (C_{24}) vorliegt, ist ebenso berechtigt, wie die Annahme einer Tetra- oder Trinitrocellulose nach Eder. Durch Methoden, bei denen die Cellulose bez. die Cellulose in Lösung gebracht werden, gelingt es hingegen, zu Nitro-

derivaten einfacherer Cellulosen zu kommen, die dem Stickstoffgehalte nach als Pentacellulose anzusprechen sind und die in Aetheralkohol und sogar in reinem löslich sind.

Die Schiessbaumwolle hat sich als Ersatz für das Schiesspulver erst neu bewährt. Die günstigsten Resultate wurden bei der Anwendung der Schiessbaumwolle Sprengen erhalten¹⁾. Zur Herstellung der sog. comprimierten Schiessbaumwolle wird die Schiessbaumwolle durch Auswaschen in Wasser und einer sehr verdünnten Alkalilösung gereinigt, in einer der Stoffmühle (Holländer) der Papierfabriken ähnlichen Maschine zerhackt und dann zu Blättern, Scheiben, Cylindern u. dgl. geformt, dann gepresst. Wolff in Venedig taucht gepresste Schiessbaumwolle in Essigäther, Nitrobenzol u. dgl., um sie mit einem schwachen Ueberzuge zu versehen. Schiessbaumwolle wird jetzt wesentlich zur Herstellung von schwachem Schiesspulver verwendet (S. 596).

Sprenggelatine wird dadurch hergestellt, dass man Nitroglycerin in Kupferpfannen bei 60° erwärmt, Nitrocellulose bis zur Entstehung einer zähen Masse einmengt, die Masse 6 Stunden in den Pfannen liegen lässt, unter denen öfters das Wasser von 90 bis 97° gewechselt wird, bis die Masse ein vollständig durchscheinendes Ansehen erhält, und sie dann noch 3 Tage in einem auf 50° erwärmten Raume aufbewahrt wird. Ein grosser Uebelstand bei der Sprenggelatine besteht darin, dass sie nach kürzerer oder längerer Lagerung Nitroglycerin austreibt und an Brisanz zu verlieren (z. B. schon nach 8tägiger Lagerung), welche sich aber wieder durch Erwärmen der Sprenggelatine auf 50° erhöhen lässt, aber nie auf die ursprüngliche Stärke. Bei anhaltendem Erhitzen auf 70° bläht sie sich schwammförmig auf und zerfällt unter Ausstossen von rothen Dämpfen allmählich, wenn sie sich nicht vorher entzündet hat. Dies brennt, was u. a. eintritt, wenn man sie in Blechkästen im Sommer in die Sonne stellt. Leider ist durch das Austreten von Nitroglycerin aus der Masse sind in Magazinen und beim Transport dieses Sprengstoffes Explosionen vorgekommen (Homberg, Ramsbeck, Langen, Massana). Deshalb hat sich deshalb die Sprenggelatine als Sprengstoff nur wenig eingebürgert.

Gelatinedynamit fabricirt man aus Nitroglycerin mit 3 Proc. Nitrocellulose, mit 33 Proc. Wasser verarbeitet wird, indem man unter Kupferpfannen Wasser von 97° erwärmt lässt und, wenn sich das Nitroglycerin in ersteren auf 50 bis 60° erwärmt hat, die Nitrocellulose mit den Händen einmischt. Nach einstündiger Erwärmung entsteht eine syrupartige Masse, die man Salpeterpulver einmengt.

Mit Erfolg ist die Schiessbaumwolle zum Filtriren starker Säuren und ähnlicher sowie mit einer Lösung von Kaliumpermanganat getränkt, als Desinfectionsmittel für riechende Wunden verwendet worden.

Beständigkeit der Schiessbaumwolle. Dambergis (J. 1898) hat 72 Proben von seit 15 Jahren von der griechischen Marine aufbewahrter Schiessbaumwolle untersucht. Der Stickstoffgehalt betrug in den Proben der feuchten Schiessbaumwolle 12,63 bis 12,9 Proc. und in der trockenen 12,6 bis 12,8 Proc. Auch im Uebrigen war die 15 Jahre alte Wolle gut. Nach Thomas (J. 1898) enthält nasse Schiessbaumwolle meistens 10 bis 15 Proc. Feuchtigkeit; zur Erhöhung der Beständigkeit wird ihr zuweilen bei der Fabrikation nach dem ständigen Auswaschen der Säure 1,5 bis 2,5 Proc. Kreide zugefügt mit der Absicht, jede Säure, welche durch Selbstzersetzung der Schiessbaumwolle entstehen könnte und welche, wenn sie entstanden, die Selbstzersetzung sehr beschleunigen würde, sofort zu neutralisiren und auf diese Weise unschädlich zu machen. Nach einiger Zeit enthält sie aber Nitrat und Nitrit. Versuche ergaben, dass die nasse, mit Kreide gemengte Schiessbaumwolle fortwährend in einer sehr langsamen Zersetzung begriffen ist, welche durch Erhöhung der Temperatur und durch Erhöhen des Procentsatzes an Kreide beschleunigt wird. — Guttman (J. 1898) verwirft den Zusatz von Kreide.

Untersuchung. Um zu bestimmen, ob ein Explosivstoff bei Temperaturen zerfällt, welche unter gewöhnlichen Bedingungen der Aufbewahrung und des Gebrauchs vorkommen können, wurden verschiedene Mittel vorgeschlagen, von denen alle die Gegenwart von salpetriger Säure anzeigen sollten. In Oesterreich ist es gesetzlich vorgeschrieben, dass in jeder Kiste Dynamit ein Streifen Lackmuspapier sich befinde, so dass bei Oeffnen der Kiste der Lagerverwalter sehen könne, ob das Dynamit sauer wurde oder nicht. Hess erwärmte Explosivstoff und führte die Dämpfe in eine Lösung von Jodkalium (J. 1889, 481). In England und anderen Ländern wird der Explosivstoff Temperaturen zwischen 100 und 135° während eines Zeitraumes von einem Tage bis zu einer Woche ausgesetzt, und die Abwesenheit rother Dämpfe gilt als ein Zeichen der Beständigkeit des Explosivstoffes. In Grossbritannien hat das Ministerium des Innern eine Probe vorgeschrieben, welche Jedermann, der mit Explosivstoffen zu thun hat, zu machen hat.

1) Zum Füllen der Torpedos findet die gepresste Schiessbaumwolle ausgedehnte Anwendung.

ist, nachdem sie in fast allen Ländern angenommen wurde. Sie besteht darin, dass der Stoff in einem Probirgläschen bei einer bestimmten Temperatur (gegenwärtig $76\frac{2}{3}^{\circ}$ für Baumwolle und $82\frac{2}{9}^{\circ}$ für die meisten anderen Explosivstoffe) erwärmt, und die Anzahl Minuten bemerkt wird, welche bis zum Erscheinen einer braunen Linie von gewisser Intensität die auf einem mit einer Lösung von gleichen Theilen Glycerin und Wasser befeuchteten einem Glashaken durch einen Kautschukstöpsel hindurchgesteckten Stücke Jodkalium-Feisterpapier erscheint. In Deutschland wird Zinkjodidstärkepapier statt Jodkalium-Feisterpapier verwendet.

Nach Guttman (J. 1897) können eine grosse Menge von Bestandtheilen in rauchlosen Pulvern enthalten sein, welche die Jodkalium-Wärmereaction verhindern; besonders Aether, Aceton und Oele, aber auch Vaseline, Anilin und verschiedene andere. Je grösser die Menge des Pulvers, desto schwieriger ist es, das bei der Erzeugung verwendete Lösungsmittel zu verjagen. Manche Pulver halten bis zu 1 Proc. Aceton, Essigäther u. s. w. zurück, nur einen kleinen Bruchtheil eines Procentes. Obwohl eine so geringe Menge des Lösungsmittels sich durch den Geruch nicht merkbar machen wird, so wird sich doch, wenn das Pulver gemahlen und im Probirröhrchen erwärmt wird, zeigen, dass eine gewisse Menge des Lösungsmittels stets im Innern der Pulverkörner zurückgehalten wurde. Dieses Lösungsmittel ist ein anderer geeigneter Bestandtheil, wenn er auf Jod einwirkt, wird die Bildung der braunen Linie auf dem Reagenspapiere verhindern, weil, sobald Jod durch salpetrige Säure entwickelt wird, das Lösungsmittel oder der Bestandtheil es auch wieder verschwinden macht.

Guttman empfiehlt statt dessen folgende Diphenylaminprobe: Man nimmt 0,1 g destillirtes Diphenylamin, gibt es in einen Kolben mit weitem Halse und eingeriebenem Stöpsel, fügt verdünnte Schwefelsäure (1:4) hinzu und gibt das Fläschchen in ein Wasserbad, das auf 55° erwärmt ist. Bei dieser Temperatur schmilzt das Diphenylamin und löst sich in der verdünnten Schwefelsäure, wonach der Kolben herausgenommen, der Inhalt gut umgerührt und abgekühlt wird. Nach dem Abkühlen fügt man 50 cc doppelt destillirtes Glycerin hinzu, schüttelt wohl und bewahrt die Lösung an einem dunklen Orte. — Zur Wärmeprobe wird die zu prüfende Explosivstoffe fein zertheilt. Rauchlose Pulver sind in einer Glocken- oder Kaffeemühle so fein als möglich zu mahlen und zu sieben. 1,5 g des Explosivstoffes (vom Gewicht im Falle von rauchlosem Pulver) werden abgewogen und in ein Probirglas gegeben. Ein Streifen von gut gewaschenem und getrocknetem Filterpapier, 25 mm lang, 10 mm breit, wird in das Probirglas mit Glasstange mit Haken aufgehängt. Ein Tropfen Diphenylaminlösung wird mit einem Finger aufgenommen und die oberen Ecken des Filterpapiers damit berührt, so dass, wenn man den Finger zusammenlaufen lässt, ungefähr $\frac{1}{4}$ des Filterpapiers befeuchtet ist. Dieses wird in das Probirglas gesteckt und dieses wieder in das vorher auf 70° erwärmte Wasserbad. Die Reaction soll in frühestens 15 Minuten sich zeigen, sie beginnt damit, dass der feuchte Theil des Papiers eine grünlichgelbe Farbe annimmt und von diesem Augenblicke an soll das Papier beobachtet werden. Nach 1 oder 2 Minuten wird ein dunkelblauer Streifen plötzlich an der Trennungslinie zwischen dem feuchten und dem trockenen Theile des Filterpapiers erscheinen und dies ist der Zeitpunkt, welcher bemerkt werden soll.

Wittsma (J. 1899) empfiehlt ebenfalls Diphenylaminproben.

Collodiumwolle. Maynard benutzte die Auflösung der Schiessbaumwolle in Aether und Alkohol als klebendes Mittel und bezeichnet dasselbe mit dem Namen Collodium oder Collodion. Man übergiesst 20 Th. gepulverten Salpeter mit 31 Th. Schwefelsäure von $1,835$ bei 15° und rührt beide so lange um, bis der Salpeter zergangen ist. In die Mischung, deren Temperatur höchstens 50° betragen darf, trägt man alsdann die Baumwolle ein und rührt gut durch, worauf man den Cylinder mit einer Glasplatte bedeckt und das Ganze 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 28 bis 30° stehen lässt. Das Gemenge wird in kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis die zurückbleibende Wolle nicht mehr sauer reagiert. Die noch feuchte Wolle wird zuletzt durch die Behandlung mit kochendem Wasser von allen Spuren schwefelsauren Kalis befreit. Gewöhnlich wendet man zum Lösen von Baumwolle ein Gemisch von 18 Th. Aether und 3 Th. Alkohol an. — Die Collodiumwolle wird zur Bereitung des Collodiums, und in neuerer Zeit zur Fabrikation des Celluloids verwendet.

Nitrostärke soll ein vorzügliches rauchfreies Schiesspulver geben. Zur Herstellung von Nitrostärke wird nach Angabe der Act. Dynamit Nobel Nitrostärke bei 100° getrocknet, gemahlen, hierauf bei 20 bis 25° unter beständigem Umrühren in Salpetersäure von 1,501 spec. Gew., und zwar in dem Verhältniss von 10 k Nitrostärke auf 100 k Salpetersäure gelöst. — Zur Fällung der gelösten Stärke wird die

Wärmeproben mit verschiedenen rauchlosen Pulvern ergaben
Temperatur 80°. Versuchsmenge 1,500 g.

J = Jodkaliumpapier, G = Guttman's Diphenylaminpapier.

Name des Pulvers	Bemerkungen	Zusammensetzung	Dauer J
Schiessbaumwolle von Waltham Abbey	—	—	9
Schultze	kleine weisse Körner	Holznitrocellulose u. Salpeter	16
E. C. altes Fabrikat	vom Jahre 1882, kleine gelbe Körner	Nitrocellulose und Salpeter, ohne Campher	10
E. C. Nr. 1	18 Monate alt, graue grosse Körner	dgl.	4
E. C. Nr. 2	neuerer Erzeugung, orange- farbene grosse Körner	Nitrocellulose, Salpeter und Campher	76 keine S
J ₁ französisches Jagd- pulver	1893, grünlichbraune grosse Splitter	Nitrocellulose und Ammo- niumbichromat	10
J ₂ dgl.	1893, dieselbe Farbe, kleinere Splitter	dgl.	10
Cannonit	kleine Cylindersegmente, schwarz m. rauher Oberfläche	Nitrocellulose, Salpeter und Harz graphitirt	13
Gewehrcannonit	dgl.	dgl.	22
Amberit	rosa grosse Körner	Nitrocellulose, Baryum- nitrat und Paraffin	8
Walsrode K ₁	graue kleine Körner	Nitrocellulose in Essigäther gelöst	57
dgl. RP	kleine weisse Körner	dgl.	50
dgl. WGP 92/A	Blättchenschwachgraphitirt	dgl.	50
dgl. Revolver	graue kleine Körner	dgl.	45
dgl. KP ₂	dgl.	dgl.	50
dgl. Geschützpulver	Blättchen 5 mm im Quadrat, 14 mm dick	dgl.	75 keine S
Jagdballistit	dünne Blättchen graphitirt	Nitroglycerin u. Nitrocellu- lose, ohne Lösungsmittel	13
v. Förster's Jagdpulver	dünne Blättchen	gelöste Nitrocellulose	19
dgl. Gewehrpulver Nr. 2	dgl. graphitirt, 18 Monate alt	dgl.	20
dgl. Gewehrpulver Nr. 3	dünne Blättchen	dgl.	80 keine S
Maximit von Hudson	gelochte Schnüre	Nitroglycerin und Schiess- baumwolle	—
Maxim	braune Körner	Nitrocellulose und Dinitro- toluol	17
Plastomenit			
0,450 Rifleite	18 Monate alt, dunkelbraune Blättchen	Nitrocellulose u. Nitrobenzol	14
dgl.	neu, lichtbraune Blättchen	dgl.	11
0,303 Rifleite	graphitirte Blättchen	dgl.	16
0,250 dgl.	dgl.	dgl.	10
ZZ dgl.	dgl.	dgl.	10
Revolver dgl.	dgl.	dgl.	9
SS	weisse grosse Körner	dgl.	10
SR	rosa grosse Körner	dgl.	12
SV	dgl.	dgl.	9
Cooppalpulver	weisse grosse Körner	Nitrocellulose, Salpeter und Paraffin, Lösungsmittel Aceton	60 keine S
Hiram S. Maxim	nach dem Patente her- gestellt	Schiessbaumwolle u. Nitro- glycerin mit 2 Proc. Ricinusöl	60 120
Gewehr-Cordit	dünne Schnüre	Schiessbaumwolle u. Nitro- glycerin mit 5 Proc. Vaseline	90 37
Normalpulver	kleine Blättchen	Nitrocellulose	11

säurestärkelösung in eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure ein- und werden hierzu die Abfallsäuren der Nitroglycerinfabrikation benutzt. Die Anwendung kommende Abfallsäure enthält 70 Proc. Schwefelsäuremonohydrat 1 Proc. Salpetersäuremonohydrat; sie wird im Verhältniss von 500 k Säure auf 1 k Stärkelösung mit letzteren dadurch gemischt, dass man die Salpetersäurestärke bei einer Temperatur von 20 bis 25° in den die Abfallsäure enthaltenden Fällungsmittels einer Zerstäubervorrichtung in sehr fein vertheiltem Zustande einführt, die Nitrostärke in Form eines feinen Mehles ausgefällt wird und auf ein Filter aus Schiessbaumwolle fällt, auf welchem sie liegen bleibt, während die Säure nach Beendigung der Ausfällung abgelassen wird und klar abläuft. Die zurückbleibende Nitrostärke wird von der anhaftenden Säure durch Abpressen befreit, was vortheilhaft in mit Wasser versehenen Töpfen unter der hydraulischen Presse geschieht, worauf die erhaltenen Presskuchen unter kräftigem Rühren in Wasser eingetragen und bis zur vollständigen Reaction ausgewaschen werden. Der weiteren Behandlung mit 5proc. Soda- und Wasser durch 24 Stunden folgt dann das Mahlen im Kollergang. Hierdurch wird die Nitrostärke in einen milchartigen Brei verwandelt, der ausgeschleudert oder in Filterpressen geschoben und schliesslich mit einer Lösung von Anilin getränkt wird, um die Nitrostärke zu stabilisiren. Dies geschieht in solchem Verhältniss, dass die ausgeschleuderte, für 33 Proc. Feuchtigkeit enthaltende Masse 1 Proc. Anilin enthält. In diesem Zustande wird die Nitrostärke bis zu ihrer weiteren Verwendung aufbewahrt. (J. 1890, 1891, 431.)

Nach Mühlhäuser (J. 1892) ist die Nitrostärke von Nobel (s. o.) Tetranitrostärke, $C_{12}H_{16}O_6(ONO_2)_4$. Derselbe beschreibt Pentanitrostärke, $C_{12}H_{15}O_5(ONO_2)_5$, und Hexanitrostärke, $C_{12}H_{14}O_4(ONO_2)_6$. Letztere spalten leicht nitrose Dämpfe ab. Nitrotrirter Zucker wurde als Vixorit empfohlen; später (1892, 377) Nitrozucker und Nitromasse mit Anilin. Nitromelasse als Petragit (J. 1888, 492). Regensburger will die Melasse oxydiren, dann nitriren. — Romocki (J. 1898) empfiehlt Nitrotrirter Zucker. — Die Rheinisch-Westfälische Sprengstoffgesellschaft (J. 1895) empfiehlt Nitropentaerythrit. Das unter dem Namen Pentaerythrit bekannte Product entsteht durch Condensation von Acetylaldehyd und Formaldehyd bei Gegenwart von Kalk, von wechsellösl. Schmelzpunkt von 190° bis 260°, wird sehr fein gepulvert, in Salpetersäure gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt oder in ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure eingetragen. Der sich ausscheidende Krystallbrei wird von der Flüssigkeit abgehoben, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter Sodalösung von Spuren anhaftender Säure befreit. — Zur Herstellung eines rauchlosen Schiesspulvers aus Nitrocellulosen unter Zusatz von Nitropentaerythrit wird letzterer in feinsten gepulverten Form mit ersteren innig vermischt. Das Gemisch wird unter Zusatz eines Lösungsmittels, wie Aceton, Essigäther, Aetheralkohol, Nitrobenzol, Wasserstoff, Nitroglycerin, Camphor u. s. w., in Knetmaschinen gelatinirt. Die weiche Masse wird entweder ausgewalzt oder durch enge Löcher zu Fäden ausgepresst, hierauf getrocknet, getrocknet und, falls das Lösungsmittel leicht flüchtig ist, durch Waschen mit Alkohol u. dgl. von demselben befreit. Das so erhaltene Product wird in der üblichen Weise fertiggestellt. — Soll der Nitropentaerythrit für sich als rauchloses Pulver verwendet werden, so wird derselbe in feuchtem Zustande zu vier- oder sechseckigen Prismen gepresst und getrocknet.

Nitroguanidinnitrat (J. 1890, 545) wurde empfohlen. Nitroguanidin, $CH_4N_4O_2$, wurde von Fleming (J. 1898) als Zusatz zur Schiessbaumwolle, um dieselbe stabil zu machen. Nitrotrirte Theeröle sind wiederholt verwendet (J. 1888, 493 u. 494; 1891, 437). Nitrobenzol (J. 1888, 493; 1889, 478; 1890, 546).

Die Chemische Fabrik Griesheim (J. 1895) empfiehlt als Sprengstoffe die Trinitrobenzoesäure und das Trinitrobenzol. — Trinitroanilin besitzt vor dem Nitrobenzol den Vorzug eines grösseren Stickstoffgehaltes und theilt mit ihm den Vorzug vor Pikrinsäure, in Wasser unlöslich und daher völlig lagerbeständig zu sein, keine sauren Eigenschaften und keine Farbstoffnatur zu besitzen. Die Art der Anwendung des Trinitranilins ist die gleiche wie bei dem Trinitrobenzol und der Pikrinsäure; es wird zweckmässig in gepresstem

Thiele und Wislicenus (J. 1893) schlugen Stickstoffwasserstoffsäure als Sprengstoff vor.

oder geschmolzenem Zustande verwendet und durch Knallquecksilber zur Detonation gebracht. Das Trinitranilin kann entweder für sich allein benutzt werden oder in Verbindung mit einem stoffträgern. — Dieselbe Fabrik empfiehlt Pentanitrophenyläther als Sprengstoff. Dieselbe Fabrik (J. 1896) empfiehlt das unsymmetrische Dinitrodiphenylamin, aus Dinitrochlorbenzol und Anilin. Die Nitrirung wird in zwei Stadien vorgenommen: man zuerst mit dünner Salpetersäure ein Zwischenproduct gewinnt, das dann, ohne vorher zu werden, durch Erhitzen mit einer stärkeren Salpetersäure in das Hexanitrodiphenylamin übergeht. 100 k unsymmetrisches Dinitrodiphenylamin werden in 400 k Salpetersäure bei 32° B. unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen und die Nitrirung bei Badtemperatur zu Ende geführt. Nachdem von dem hellgelben, im Wesentlichen aus symmetrischem Tetranitrodiphenylamin bestehenden Zwischenproduct vom Schmelzpunkt 180° bis darüber stehende Flüssigkeit abgezogen worden, fügt man 400 k Salpetersäure von 40° B. und erwärmt allmählich auf die Temperatur des siedenden Wassers. Man erhält so ein gelbes, völlig krystallinisches Product von hoher Reinheit.

Ferner Trinitrotoluol (J. 1888, 493; 1891, 433) und Nitrokresol (J. 1891, 436). Borgmann (J. 1894) verwendet aus Dinitrophenol (Schmp. 113°), Dinitro-o-kresol (Schmp. 85,8°) oder Dinitro-p-kresol (Schmp. 85°) oder einem Gemisch derselben mit Ammoniak o-Toluidin, p-Toluidin oder α -Naphtylamin gebildeten salzartigen Verbindungen.

Nitrophenol (J. 1891, 436), besonders aber Pikrinsäure sind oft verwendet (J. 1870; 1888, 494 u. 503; 1889, 476; 1890, 545).

Nitronaphtol (J. 1888, 493; 1891, 436 u. 439) wurde wiederholt vorgeschlagen. Damit das Gelatiniren der Collodiumwolle bei ungefährlicher Temperatur, nämlich unter 50°, erfolgt, wird nach Geserich (J. 1897) Nitronaphtalin (Schmp. 61°) mit m-Dinitrophenol (Schmp. 89,9°) in bestimmten kleinen Mengen bei 35° verrieben, bei welcher Temperatur die Mischung dieser beiden Bestandtheile zu einer syrupartigen Flüssigkeit schmilzt, obwohl derselben für sich erst bei der angegebenen wesentlich höheren Temperatur zum Schmelzen kommt. In der so erhaltenen Mischung wird dann Collodiumwolle verrieben, wodurch eine syrupdicke Flüssigkeit entsteht, welche zur Herstellung von Sprengstoffen benutzt werden kann.

Trinitroresorcin empfiehlt Hauff (J. 1894) für rauchloses Pulver, — Vosvick (J. 1898) Trinitrophenylnatriumsuperoxyd, — Seidler (J. 1889) Diazonaphthol, später naphthalinmonosulfosaures Natron (J. 1895).

Rauchschwache Pulver¹⁾. Die gebräuchlichen sog. rauchlosen Schießpulver können nach Guttman in drei Klassen eingetheilt werden: 1) solche, bei welchen nur Schiessbaumwolle zur Verwendung kommt, sei sie nun die sog. unlösliche oder die sog. lösliche; 2) solche, bei welchen Nitroglycerin in Verbindung mit löslicher oder unlöslicher Nitrocellulose verwendet wird; 3) solche, in welchen Nitrocellulose zusammen mit einem Nitroderivate eines aromatischen Kohlenwasserstoffes o. dgl. enthalten ist. Bei den reinen Nitrocellulosepulvern ist die Nitrocellulose einfach in einem Lösungsmittel aufgelöst und wird dann in die Form von Blättchen oder Körnern gebracht. Solche Pulver sind die französischen B-Pulver, das deutsche Rauchschwache Pulver, die Pulver von Wetteren, Walsrode, v. Förster und verschiedene andere. Die französische Regierung, v. Förster und einige andere verwenden eine Mischung von Aether und Alkohol als Lösungsmittel, die übrigen deutschen Fabrikanten Aceton. Die verwendete Nitrocellulose ist gewöhnlich Schiessbaumwolle, obzwar einigemal Holznitrocellulose versucht wurde. Unter die reinen Nitrocellulosepulver können das E. C.- und das J. B.-Pulver gereiht werden. Das jetzt als E. C.-Nr. 2 verkaufte enthält etwas Campher und ist völlig in Aetheralkohol getränkt, wodurch ein härteres Korn erzielt wird.

Zur zweiten Klasse gehören Pulver aus Nitroglycerin und Nitrocellulose. Ballistit von Nobel besteht aus gleichen Theilen Nitroglycerin und Collodium mit einem Zusatze von 1 bis 2 Proc. Anilin oder Diphenylamin. Dieses Ballistit wird mit einigen Abänderungen in Italien, Oesterreich und für gewisse Geschosse

1) Vgl. bes. Guttman: Industrie der Explosivstoffe (Braunschweig, 1895); — v. Romocki: Die rauchschwachen Pulver (Berlin, 1896); — J. 1890, 541 u. 543; 1891, 436; 1894, 502; 1895, 414.

schland angenommen. In Italien nennt man es, wenn zu Schnüren verarbeitet, — Das von der britischen Regierung angenommene Cordit besteht aus Nitroglycerin, 37 Th. höchst nitrirter Schiessbaumwolle und 5 Th. Vaseline, in 19,2 Th. Aceton aufgelöst werden.

Muristis & André machten ein Pulver aus 44 Th. Trinitrocellulose, 12 Th. Nitrocellulose und 40 Th. Nitroglycerin, mit einem Zusatz von festem Paraffin und Aetheralkohol, welche mit Hilfe einer Aetheralkoholmischung in Körner verwandelt wird. Dieses Pulver wird unter dem Namen Amberit verkauft. Leonard (J. 1895) machte ein Pulver aus 155 Th. Nitroglycerin, 50 Th. Schiessbaumwolle, 10 Th. Lyco- und 4 Th. gepulverten Uratkrystallen, welche sämmtlich in Aceton gelöst

zur dritten Klasse gehören: das Indurit von Munreo, welches aus unlöslicher Nitrocellulose und Nitrobenzol hergestellt wird; das Du Pont-Pulver (Vereinigte Staaten), welches auch aus Nitrocellulose und Nitrobenzol besteht. Riflit scheint aus Nitrocellulose und Nitrobenzol zu bestehen, welche in Aceton gelöst und mit Nitrobenzol abgerieben ist und gekörnt wird. Das von Güttler in Reichenstein unter dem Namen Ammonit hergestellte Pulver wird durch Auflösen von nitrirter Holzcellulose in Salpetersäure und Dinitrotoluol erzeugt. — Zur Klasse der „verschiedenen rauchlosen“ gehören zwei Pulvergattungen, welche von der französischen Regierung für Heerzwecke verkauft werden. Die eine Art wird das „Poudre pyroxylée“ genannt und besteht aus folgendem Zusammengesetz:

Lösliche Schiessbaumwolle	28 Proc.
Unlösliche Schiessbaumwolle	37 „
Barytsalpeter	29 „
Kalisalpeter	6 „

Das Lösungsmittel bei diesen Pulvern ist Aetheralkohol. Das sog. J.-Pulver ist von dem J. M. M. angegeben und besteht aus 83 Th. Schiessbaumwolle und 17 Th. Ammoniumnitrat. Die Act. Dynamit Nobel beabsichtigte auch ein rauchschwaches Pulver aus 70 bis 99 Th. Nitrostärke (S. 593) mit 30 bis 1 Th. Dinitrobenzol zu erzeugen, doch es scheint noch nicht in Gebrauch gekommen zu sein.

Was zur Herstellung von Holznitrocellulose verwendete Holz wurde früher, wie im Schultze'schen Pulver, in dünne viereckige Blätter zerschnitten. Für die rauchlose Pulver wurde die Holzcellulose von dem Sulfit- und dem Natronpulpe, wie sie für die Papiererzeugung geliefert wird, versucht. Diese Art von Pulpe wird von den Fabriken gewöhnlich in dünnen Blättern geliefert, welche nicht porös sind, ziemlich glatte Oberfläche haben und neuerlich zu Pülpe zerkleinert werden müssen, bevor man sie nitriren kann. Eine bequemere Form und zugleich eine neue Art von Cellulose wird von der chemischen Fabrik Waldhof gemacht. Diese Cellulose gleicht dem Seidenpapier mit dem Unterschiede, dass sie von loser Structur ist, mehr einer Gaze ähnlich, sehr porös ist und von Hand leicht in kleine Stücke zerlegt werden kann, so dass man sie direct zum Nitriren benutzen kann (S. 588). Die Cellulose wurde noch nicht von vielen Fabriken aufgenommen, weil sie nicht ein so gutes Pulver gibt als die Baumwolle.

Es sei daran erinnert, dass der Ausdruck „lösliche Nitrocellulose“ jene Art von Nitrocellulose in sich fasst, welche in Aetheralkohol löslich ist, dass sie aber nicht von ganz gleicher Zusammensetzung ist, nachdem der Stickstoffgehalt der löslichen Nitrocellulose bis zu 12,78 Proc. betragen kann, während auch unlösliche Nitrocellulose zwischen 12,78 und 14,14 Proc. Stickstoff enthalten kann. Dies bedeutet aber nicht, dass die lösliche Nitrocellulose eine Zumischung von unlöslicher Hexa- oder unlöslichen Nitrocellulose enthält, sie kann eine Mischung von verschiedenen Arten von unlöslicher Nitrocellulose sein, nämlich von Zwischenstufen der Nitrirung bis zur unlöslichen Nitrocellulose, aber das Ganze muss in Aetheralkohol löslich sein. Zugleich ist es nöthig,

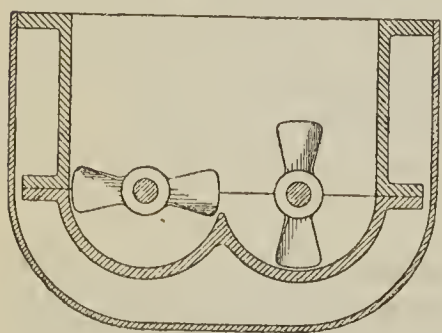
dass die Nitrocellulose gewissen Bedingungen entspreche, um das daraus erzeugte Pulver beabsichtigten Specialzwecke tauglich zu gestalten. Es werden also z. B. gewisse Pulver aus einer löslichen Nitrocellulose gemacht werden, welche weniger Stickstoff enthält, und aus anderen, welche den höchst möglichen Stickstoffgehalt besitzt, der mit vollkommener Löslichkeit noch verträglich ist.

Es ist bekannt, dass es bisher unmöglich war, Nitrocellulose zu erzeugen, welche 14,14 Proc. Stickstoff enthält, d. h. welche ganz aus Hexanitrocellulose besteht. Gewöhnlich enthält die Schiessbaumwolle, welche die am meisten verwendete Form von Hexanitrocellulose ist, ungefähr 12 Proc. lösliche Schiesswolle. Wenn man Hexanitrocellulose verwendet, muss man deshalb den Gehalt an löslicher Nitrocellulose sorgfältig regeln, was entweder durch geeignete Vermischung oder durch Anwendung bestimmter Mittel während der Erzeugung geschehen kann.

Ein sehr wichtiger Punkt bezüglich der endgültigen Zusammensetzung des Pulvers ist die benutzte Lösungsmittel. Obwohl man fast stets dessen vollkommene Verdampfung herbeizuführen bestrebt ist, so bleiben doch geringe Spuren davon und insbesondere die in dem Lösungsmittel enthaltenen Verunreinigungen in dem Pulver zurück. Die Art des Lösungsmittels ist von der Struktur und das Ansehen des erzeugten Teiges von Wichtigkeit und dadurch mag das Pulver eine verschiedene Dichte und eine verschiedene Oberfläche besitzen und dadurch eine wechselnde Verbrennungsgeschwindigkeit. — Es ist bekannt, dass Aether häufig sauer wird, obwohl das Pulver nach dem Verdampfen des Aethers nicht sauer zu sein scheint, so doch, wenn nicht die erforderliche Vorsicht gebraucht wird, die Wärmeprobe weniger leicht bestehen. Aceton hat für die Verwendung zu rauchlosen Pulvern sehr günstige Bedingungen zu entsprechen. Ein gut brauchbares Aceton soll ganz klar sein und sich leicht in Verhältnissen mit destillirtem Wasser mischen lassen, ohne dass sich ein Niederschlag bildet. Es soll nicht mehr als 0,005 Proc. Säure enthalten und nicht mehr als 0,1 Proc. Aldehyd. Bei Prüfung mit Krämer's jodometrischer Probe soll es mindestens 98 Proc. reines Aceton sein und wenn mit einer 0,1proc. Lösung von Kaliumpermanganat behandelt, soll die Färbung mindestens 2 Minuten lang bestehen bleiben. Aceton von Blank in Berlin, wie es in grossen Mengen für militärische Zwecke verwendet wird, besitzt ein spec. Gew. von 0,7965. 98 Proc. Acetons destilliren über bei einer Temperatur zwischen 56,2 und 56,4°. Es besteht die manganatprobe 9 Minuten lang und enthält 0,00225 Proc. Säure. Man hat versucht, dem Aceton etwas Alkohol zuzumischen, und es scheint, dass das Pulver dadurch etwas langsamer verbrennt, doch kann dies auch auf andere Weise erreicht werden.

Die Nitrocellulose wird bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Zu erwähnen ist das sog. „Alkoholisiren“ der Nitrocellulose, nämlich die Zugabe von hochprocentigem Alkohol zur feuchten Nitrocellulose, wodurch der Teig verdünnt wird, und Verdampfen des verdünnten Weingeistes. Da die Siedepunkte von hochprocentigem und mässig verdünntem Alkohol nahezu dieselben, und beide niedriger sind als der Siedepunkt von Wasser, so erfolgt auf diese Weise die Entfernung der Feuchtigkeit viel rascher. — Die Lösung von Nitrocellulose in dem Lösungsmittel geschieht durch Knetmaschinen. Diejenigen von Werner & Pfleiderer in

Fig. 510.



statt werden fast ausschliesslich verwendet (Fig. 510). Sie bestehen aus einem Troge, welcher aus zwei aneinanderstossenden Cylinderhälften zusammengesetzt ist und in dem ein viereckiger Kasten überragt wird, so dass der Kasten desselben ungefähr die Form eines W besitzt. In jeder dieser Cylinderhälften dreht sich eine Welle, welche einen helicoidalen Flügel trägt. Die Flügel drehen sich in entgegengesetzter Richtung, und der eine macht ungefähr doppelt so viel Umdrehungen als der andere. In der Praxis hört die Mischung für rauchloses Pulver, wenn ein bestimmtes Lösungsmittel hinzugefügt ist, auf, explosiv zu sein, und

nur brennbar, so dass diese Knetmaschinen gewöhnlich bloss aus Eisen gemacht werden. Da Schiessbaumwolle grosse Saugfähigkeit besitzt, so ist die Menge des verwendeten Lösungsmittels ungefähr dem Gewichte nach gleich gross, doch wechselt dies je

Teig, welche für das Kneten verwendet wird. Es ist möglich, mit einer geringen Menge von Lösungsmitteln zu arbeiten, vorausgesetzt, dass das Kneten der Mischung lange fortgesetzt wird. Wenn der Teig die Maschine verlässt, in welcher er 3 und 10 Stunden lang geknetet wurde, so hat er ein vollkommen gleichmässiges und durchscheinendes Aeussere und ungefähr die Consistenz von weichem Schiesswollpulver, wie das Walsrode-Pulver, werden kann. — Manche der reinen Schiesswollpulver, wie das Walsrode-Pulver, werden durch Dampfbildung verwandelt, indem man die Mischung in heisses Wasser gibt und Dampf über sie bläst, welcher den Teig zerkleinert und körnig macht. Manche werden zu Mundstücke zu Schnüren gepresst, wie das Cordit, doch in der Regel wird das Cordit zu anderen industriellen Zwecken der Teig durch erwärmte Walzen geführt und in dünne Blätter gewalzt, wobei gleichzeitig das Lösungsmittel durch die Wärme der Walzen ausgetrieben wird. Die den Walzen gegebene Temperatur hängt von dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels ab, überschreitet aber in der Regel 60° nicht. Die Walzen bewirken gleichzeitig die vollständige Mengung und Lösung solcher Theile der Cellulose, welche sich beim Kneten nicht lösten. Wenn das Auswalzen des Teiges zu einem Blatt von verlangter Dicke erfolgt ist, wird dieses in eine Schneidmaschine gegeben, welche es in kleine Quadrate oder Blättchen von erforderlicher Grösse zerschneidet. Falls das Pulver die Form von Würfeln statt von dünnen Blättchen haben soll, werden mehrere Pulverblätter mit einander verkittet.

Nach dem Walzen und Schneiden enthält das Pulver noch eine kleine Menge des Lösungsmittels, welche ziemlich lange Zeit zur gänzlichen Verdampfung benöthigt. Das Pulver wird deshalb in Trockenhäusern behandelt, manchmal mehr als eine Woche lang, bis es würde besonders gewünscht, einen kleinen Procentsatz des Lösungsmittels in demselben zurückzubehalten. Bei dem Nobel'schen Ballistit, welches eine Mischung von Nitroglycerin und löslicher Schiessbaumwolle enthält, war es ursprünglich beabsichtigt, das Nitroglycerin durch Collodiumwolle in einem Vacuumgefässe aufzulösen zu lassen, sodann den Ueberschuss von Nitroglycerin herauszupressen und die zurückbleibende Mischung zu erwärmen, um die Collodiumwolle aufzulösen. Nach Per Axel Holm & Sayers wird Collodiumwolle leicht löslich, wenn sie mit dem Nitroglycerin in einer grossen Menge von Wasser suspendirt ist. Zu diesem Zwecke werden Nitroglycerin und Collodiumwolle in ein Gefäss mit heissem Wasser eingetragen und unter Umrühren Luft oder Dampf gerührt, wodurch die Vereinigung des Nitroglycerins und der Collodiumwolle stattfindet; doch ist es auch genügend, das Wasser auf einer Temperatur von 60° zu erhalten und die Mischung einige Tage lang unter zeitweiligem Umrühren zu lassen. Wenn die Gelatinirung beendet ist, so wird das Gemenge vorerst abgeseiht, um den grösseren Theil des Wassers zu entfernen, und dann unter erwärmten Bedingungen in dünne Blätter gerollt, um schliesslich in der üblichen Weise geschnitten zu werden. Da es bekannt ist, dass Nitroglycerin allein die höchst nitrirte Cellulose unter Anwendung gewöhnlicher Mittel nicht löst, so verwendet man bei der Erzeugung von Ballistit die Collodiumwolle. Abel und Dewar fanden, dass eine vollkommene Vereinigung von Schiessbaumwolle und Nitroglycerin herzustellen ist, wenn man beide in einem gemeinschaftlichen Lösungsmittel auflöst.

Cordit (englisch) besteht aus einer Mischung von 58 Th. Nitroglycerin und 42 Th. Schiessbaumwolle (etwa 10 Proc. löslicher Nitrocellulose enthaltend), welche in Aceton gelöst und gemengt und sodann in einer Knetmaschine mit 19,2 Th. Aceton 3 1/2 Stunden lang behandelt wird. Hierauf werden 5 Th. Vaseline hinzugefügt und weitere 24 Stunden lang geknetet, wonach der entstandene Teig zu Schnüren gepresst wird. Das Cordit geschieht entweder in Schrauben- oder hydraulischen Pressen. Die Form trägt je nach der Dicke der zu erzeugenden Schnur ein oder mehrere Mundstücke, durch welche der Teig in einer endlosen Schnur austritt. Diese wird entweder, bei dickeren

Gattungen, sofort in die für die Patronen erforderliche Länge geschnitten, oder Gewehrpulver, wird sie selbstthätig, wie beim Zwirnsputzen, auf aus Stahlblech gefertigten Trommeln in Mengen von etwa 0,5 k aufgewickelt. Das Schneiden der Gattungen geschieht entweder auf Trommeln, wie Wachsdrat, oder die Schnüre auf ein Transportband, welches in entsprechenden Entfernungen Messer eingesetzt und geht mit diesem unter eine kleine Walze hindurch. Dies bewirkt, dass die Messern liegende Schnur von der sich drehenden Rolle abgekneift wird, worauf dienende Junge die Schnüre abnimmt und sie auf flache Trockenrahmen legt. fertige Cordit kommt in Trockenhäuser, wo es einem Luftstrome von 38°, je nach Dicke der Schnur 3 bis 8 Tage lang ausgesetzt wird, um möglichst alles Aceton zu treiben. Das getrocknete Cordit wird einer Vermengungsoperation unterzogen, wie bei Pulver stets der Fall war, um gleichmässige grössere Mengen zu erzielen. Gewehrcordit geschieht dies, indem je 10 Trommeln auf eine einzige Trommel (Nr. 1) und je 6 Trommeln Nr. 2 auf eine dritte abgewickelt werden. Von dieser dann die 60 Schnüre auf einmal in die Patrone eingeführt und auf die erforderliche Länge abgeschnitten. — Wie alle colloidalen rauchlosen Pulver verbrennt auch Cordit, selbst unter dem hohen in Geschützen herrschenden Drucke, von der Oberfläche aus nach innen, und dies hat sich bei theilweise unverbrannt herausgeschleuderten Ballistit- und Corditstücken gezeigt, indem erstere ihre cubische, letztere ihre cylindrische Form so glatt beibehielten, als ob sie erst die Maschine verlassen hätten, jedoch die Grösse bez. ihr Durchmesser war bedeutend vermindert. Durch diese Eigenthümlichkeit ist es möglich, eine einzige Pulvermischung zu verwenden, und je nach dem Kaliber des Geschützes, dem Laderaume und der Rohrlänge nur die Grösse der Würfel des Ballistit und die Dicke der Schnur beim Cordit zu verändern, um eine mehr oder weniger lebhaftere Verbrennung zu erzielen, da ja die Verbrennungsgeschwindigkeit in dem Falle in dem Verhältnisse der Oberfläche zur Masse steht. Am lebhaftesten verbrennt dann natürlich solches Cordit, bei welchem die Schnüre in dünne Scheibchen, in Form wie das österreichische Militärpulver, geschnitten werden, und man verwendet solches, bei welchem auch die die Verbrennung mässigende Vaseline weggelassen wird. Exercirpulver. (J. 1890, 543; 1895, 414.)

Zur Herstellung eines rauchschwachen voluminösen Jagdpulvers fertigt nach Förster (J. 1895) den Pulverbrei aus 20 Proc. Collodiumwolle und 80 Proc. hoch reiner Cellulose, knetet diese Masse mit einem Lösungsmittel der Collodiumwolle, bestehend aus Aether und 34 Th. Alkohol, walzt sie zu dünnen, etwa 0,1 mm starken Bändern aus, schneidet diese in im Verhältnisse zu ihrer geringen Dicke grosse Blättchen von z. B. $1,8 \times 1,8$ mm und trocknet dieselben möglichst rasch. Durch die unvollständige Gelatinirung entsteht an Stelle der bei früheren Pulvern vorhandenen glatten Oberfläche eine rauhe; ferner verflüssigt sich durch dieselbe und durch die geringe Dicke der Blättchen bei scharfer Trocknung und vollständig das Lösungsmittel, wodurch wiederum in Zusammenwirkung mit der verhältnissmässig grossen Oberfläche wellenförmig gebogene Blättchen entstehen.

Nach v. Romocki (J. 1898) löst man 75 Th. Nitrocellulose und 25 Th. Dinitrobenzol in Essigäther auf und giesst Wasser hinzu. Die vom Niederschlag abgegossene Flüssigkeit wird destillirt, wodurch man den Essigäther fast vollständig wiedergewinnt; der Niederschlag wird ausgewaschen, bis er nicht mehr nach Aether riecht, getrocknet und in erwärmtem Zustande gepresst.

Zur Herstellung von rauchlosem Pulver werden nach Halsey und Sargent (J. 1898)

Ammoniumpikrat	68 Th.
Kaliumbichromat	26
Kalium- oder Natriumpermanganat oder Kaliumhyperwolframat	7

gemischt. Diese Mischungsverhältnisse eignen sich zu Kanonenpulver; bei der Herstellung von Schiesspulver für Flinten u. dgl. verwendet man eine grössere Menge Ammoniumpikrat und mindert die anderen Bestandtheile entsprechend.

Sicherheitssprengstoffe. Die häufigen Unfälle, welche durch Entzündung von Grubengas und Kohlenstaub durch Sprengschüsse vorkommen, veranlassten die Niederösterreichische Schlagwettercommissionen¹⁾. Am gründlichsten waren die Arbeiten der preussischen Commission, welche fand, dass die Gefahr der Entzündung von Grubengas beim Schiessen um so geringer ist, je mehr die dabei entwickelte Temperatur unter 1500° liegt; bei 1500° soll jede Gefahr ausgeschlossen sein (was allerdings nicht ganz richtig ist; J. 1898, 396). Empfohlen wurde besonders Ammoniumnitrat, gemischt mit anderen Sprengstoffen (J. 1890, 547). Auch neuerdings wird Ammoniumnitrat häufig verwendet.

Ammoniumnitrat lässt sich nach Lobry de Bruin durch Knallquecksilber in eine Explosion bringen. Zusatz von Stoffen, welche für sich explodiren, erhöhen die Wirkung bedeutend. Bellit (4 Th. Ammoniumnitrat und 1 Th. Dinitrobenzol) explodirt sehr heftig (J. 1892).

Dahmen (J. 1896) mengt gut getrockneten Ammoniaksalpeter mit geschmolzenem Kohlenwasserstoff und setzt eine feinst gepulverte Chrom- oder Bichromverbindung zu, welche dann ebenfalls auf das Innigste vermengt werden muss. Die Verminderung der Oxydabilität des Ammoniaksalpeters erzielt man dadurch, dass man denselben bez. einzelne Theilchen mit dem im Wasser unlöslichen Kohlenwasserstoff überzieht. Als Beispiel zu diesem Sicherheitssprengstoff wird angeführt: salpetersaures Ammoniak 10, Phenanthren 5,5, bichromsaures Kali 2,5 Th.

König (J. 1894) und Wagner (J. 1895) empfehlen Gemische von Ammonnitrat mit anderen Stoffen.

Die vereinigten Köln-Rottweiler Pulverfabriken (J. 1896) betreiben die Herstellung von Sicherheitssprengpulver durch eine innige Mischung von salpetersaurem Ammoniak mit Thier- oder Pflanzenfett. — Nach Letz (J. 1897) werden 100 Th. Ammoniumnitrat mit 10 Th. Seife gemischt. Roux (J. 1897) empfiehlt Ammoniumnitrat gemischt mit Trinitrokresolammonium. Lavier (J. 1889 u. 1891) Ammonnitrat mit 7 bis 10 Proc. Mononitronaphtalin. Somit ist Ammonnitrat mit Naphtalin (J. 1889, 478), Securit ist Ammonnitrat mit Dinitrobenzol (J. 1890, 544).

Foschek (J. 1893) schlägt Ammonnitrat mit Malzkeimen vor.

Die Castroper Sicherheitssprengstoff-Act. (J. 1898) empfiehlt:

Ammonsalpeter	90 Proc.
Anthracen	7
Mangansuperoxyd	3

Frank (J. 1898):

89,0 Th. Ammoniaksalpeter,
7,0 „ Binitrobenzol und
4,0 „ übermangansaurem Kali.

Rubin (J. 1894) will Ammoniumnitrat mit salpetersauren Salzen der Amido- und Amidoverbindungen des Benzols, Toluols, Xylols und Naphtalins mischen. Die Mischung des Anilin- oder Toluidinnitrats mit dem Ammoniaksalpeter geschieht in dem Verhältnissen, dass bei der Explosion der Kohlenstoff mindestens zu Kohlen-

Die preussische Schlagwettercommission stellte die Ansicht auf, dass brisante Sprengstoffe wie Nitroglycerin, Schiessbaumwolle und die aus beiden hergestellte Sprenggelatine bei einem genügend starken Zündhütchen bewirkten Detonation weder Kohlenstaub noch Grubengas zu zünden vermöchten. Einzelne Mitglieder der Commission gingen sogar noch weiter und schlossen, dass die Sprengstoffe um so sicherer würden, je mehr ihre Brisanz stiege. Mann zeigte, dass die angenommene Sicherheit der brisanten Sprengstoffe thatsächlich nicht vorhanden war, und dass Guhr-Dynamit, Gelatine-Dynamit, Sprenggelatine und Schiessbaumwolle sowohl gegen Schlagwetter als auch gegen Kohlenstaub sehr gefährlich sind (J. 1898, 396).

oxyd und der Wasserstoff zu Wasser verbrennen kann, was als obere Grenze eines Verhältniss von etwa $\frac{1}{5}$ der verbrennlichen Stoffe und $\frac{4}{5}$ des Sauerstoffträgers entspricht.

Nach Volpert (J. 1899) leisten zur Erhöhung der Wettersicherheit erfolgreiche die Salze der schwefligen, pyroschwefligen, Polyschwefel- und Polythionsäuren, sowie die Salze der analogen Säuren des Selens, Tellurs, Phosphors, Siliciums und Antimons, einschliesslich der Metasäuren. Als Typen solcher Salze seien angeführt: Kaliumsulfid K_2S , Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$, Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$, Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$, Baryumtrithionat BaS_3O_6 , Natriummetaphosphat $NaPO_3$. Stellt man z. B. in üblicher Weise ein Sprengstoffgemisch her, bestehend aus

- I. 91 Proc. Ammonsalpeter,
4 „ Kalisalpeter,
5 „ Harz

und vergleicht die Zündungsgrenze in der Schlagwetter-(Kohlenstaub-)versuchsstrecke mit dem Gemisch, bestehend aus:

- II. 82,73 Proc. Ammonsalpeter,
3,68 „ Kalisalpeter,
4,60 „ Harz,
8,00 „ Natriumthiosulfat

so stellt sich bei Verwendung von paraffinirten Patronenhüllen heraus, dass der Sprengstoff I 450 g Ladung bei unbesetztem Schuss in 9 Proc. Grubengasgemisch, ohne Gasexplosion auszuwärtigen, zulässt, der Sprengstoff II dagegen anstandslos Ladungen von 600 bis 700 g auszuwärtigen, zulässt; die bekannte Bleicylinderstauchprobe ergiebt bei Anwendung von je 50 g dieser Sprengstoffgemische gleiche Stauchungen.

Guttmann (J. 1899) gibt folgende Zusammenstellung:

Ammonsalpeter-Sprengstoffe	Ammonsalpeter	Barytsalpeter	Kalisalpeter	Collodiumwolle	Dinitrobenzol	Dinitrobenzol und chlor. Naphthalin	Dinitronaphthalin	Trinitronaphthalin	Salzsaures Anilin	Schwefel	Holzmehl	Holzmehl und Stärke	Harz	Naphthalin	Chlorirtes Naphthalin	Pflanzenöl	Ammonchlorid	Kochsalz	Kaliumbichromat	Kaliumpermanganat	Kaliumeisencyanür	Ammonsulfat
Ammonit . . .	88	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Amvis . . .	90	—	—	—	—	5	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bellit Nr. 1 . .	83,5	—	—	—	16,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ „ 3 . .	93,5	—	—	—	6,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Köln-Rottweiler.	93	0,9	—	—	—	—	—	—	—	1,2	—	—	—	—	—	4,9	—	—	—	—	—	—
Dahmenit A . .	91,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,5	—	—	—	—	2,2	—	—	—
Elektronit Nr. 2	95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Favershampulver	85	—	—	—	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,5	2,5	—	—	—	—
Favier Nr. 0 . .	80,6	—	—	—	—	—	6,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,1	—	—	—	—	—
„ Nr. 2 . .	80,9	—	—	—	—	—	11,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,4	—	—	—	—	—
Ferrifactor . .	90	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Flammivore . .	85	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
Fractorit . . .	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	2	—	—	—
Französischer für Gestein .	80	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Französischer für Kohle .	90,5	—	—	9,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nitroferrit Nr. 1	93	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—
Oesterreichischer M. C. III . .	91,5	—	—	8,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pembrit . . .	93	0,9	—	—	—	—	—	—	—	1,2	—	—	—	—	—	4,9	—	—	—	—	—	—
Progressit . . .	89,1	—	—	—	—	—	—	—	4,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6
Roburit Nr. 1 . .	87,5	—	—	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	—	5
„ Nr. 3 . .	87	—	—	—	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—
Westfalit Nr. 1 .	95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ Nr. 2 . .	91	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ verbesertes . .	92	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	3	—	—	—

Von anderen Seiten wurden krystallwasserhaltige Salze ¹⁾ oder verdünnende Stoffe gesetzt; z. B. von Gebr. Nobel (J. 1899):

Nitroglycerin	52	60	40
Kieselguhr	14	—	—
Krystallsoda	34	—	—
Salmiak	—	40	60

Auch Magnesiumsulfat, Holzmehl, Roggenmehl u. dgl. wurden mit Erfolg zusetzt, z. B. nach Guttman (J. 1899):

glycerin-Sprengstoffe	Nitroglycerin	Schiesswolle	Nitroglycerin-Gelatine	Kalisalpeter	Baryt- und Kalisalpeter	Natronsalpeter	Ammonsalpeter	Holzmehl	Holzmehl und Holzkohle	Holzmoder	Roggenmehl	Kieselguhr	Magnesiumcarbonat	Magnesiumsulfat	Kaliumbichromat	Krystallsoda
Salmiak-Gelatine A	30	3	—	—	—	—	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Salmiak-Gelignit	29,3	0,7	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Krystallsou	27	1	—	—	—	—	72	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselgelatine	—	—	38,5	49,5	—	—	—	—	10,5	—	—	—	1,5	—	—	—
Salmiakbit	25	—	—	—	35	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Karbonit I	25	—	—	—	—	30,5	—	—	—	—	39,5	—	—	—	5	—
„ II	30	—	—	—	—	24,5	—	—	—	—	40,5	—	—	—	5	—
Antigrisoutense Nr. 1	29,4	0,6	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
„ Nr. 2	44	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	44	—	—
Gelatine-Dynamit	60	5	—	28	—	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Salmiakbit	52,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,4	—	32,7	—	—
Salmiakbit von Matagne . .	44	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	44	—	—
„	25	—	—	—	35	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ardeer Pulver	33	—	—	5	—	—	—	—	—	—	13	—	—	49	—	—
„	64	—	—	—	—	18	7	—	11	—	—	—	—	—	—	—
Wetter-Dynamit	24	1	—	—	—	—	75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dynamit	52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14	—	—	—	34
„ Wittenberger	25	—	—	—	35	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I	30	—	—	—	—	30	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—
II	25	—	—	—	34	1	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	25	—	—	—	—	35	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—

Als ganz sicher gilt das Carbonit der Schlebuscher Fabrik:

Nitroglycerin	25	Proc.
Barytsalpeter	1	„
Kalisalpeter	34	„
Holzmehl	10	„
Roggenmehl	29,5	„
Soda	0,5	„

Im Allgemeinen haben die Soda-Wetterdynamite trotz der Empfehlungen der Wettercommissionen wenig Eingang gefunden. Man klagt besonders über die geringe Beständigkeit dieses Präparates. Es darf nicht länger als 4 Wochen lagern, da sonst die Sprengkraft bedeutend abnimmt; die Brisanz selbst ist eine geringe, da durch die bedingte grosse Abgabe der Gase auch die Kraft des Explosivs vermindert wird; dieselbe ist ungefähr doppelt so stark wie die des gewöhnlichen Schwarzpulvers. Ferner wird bei grosser Hitze die Sicherheit illusorische, da die Krystallsoda schon bei einer Lufttemperatur von unter 34° das krystallwasser verliert. Auch ist es im Verhältnisse zu anderen Dynamitsorten kostspieliger (J. 1895).

Heise (J. 1898) prüfte folgende Sicherheitssprengstoffe:

Sprengstoff	Zusammensetzung des Sprengstoffes Proc.	Rechnungs- mässige Explosions- temperatur o	Rechnungs- mässige eine Spreng- temperatur o
Kohlen- carbonit I	25,0 Nitroglycerin, 30,5 Natronsalpeter, 39,5 Mehl (einschliesslich 2,5 Proc. Wasser), 5,0 Doppeltchromsaures Kali.	1868	235
Kohlen- carbonit II	30,0 Nitroglycerin, 24,5 Natronsalpeter, 40,5 Mehl (einschliesslich 2,5 Proc. Wasser), 5,0 Doppeltchromsaures Kali.	1821	235
Köln-Rottweiler Sicherheits- sprengpulver	93,0 Ammonsalpeter, 4,9 Oel, 1,2 Schwefel, 0,9 Barytsalpeter.	1774	265
Dahmenit A	91,3 Ammonsalpeter, 6,475 Naphtalin, 2,225 Doppeltchromsaures Kali.	2064	341
Roburit I	87,5 Ammonsalpeter, 7,0 Binitrobenzol, 0,5 Uebermangansäures Kali, 5,0 Schwefelsäures Ammon.	1616	220
Westfalit	91 Ammonsalpeter, 4 Kalisalpeter, 5 Harz.	1806	274

Zur Prüfung in 8- bis $8\frac{1}{4}$ proc. Schlagwettergemischen wurden Sprengkapseln mit Knallquecksilber verwendet. Nach Füllung der Explosionskammer mit dem 8proc. Schlagwettergemische wurden jedesmal noch 2 l Kohlenstaub eines Fettkohlenflötzes aufgewirbelt. Schiessen aus dem Mörser wurden folgende Ergebnisse erzielt: Kohlencarbonit, Kohlencarbonit I und Kohlencarbonit II waren gegenüber 8proc. Schlagwettergemischen sicher. Die hier angewandten Ladungsmengen waren 900 g für Kohlencarbonit, 725 g für Kohlencarbonit I, 735 g für Kohlencarbonit II. Das Köln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver zündete bei 200 g Ladung und war bei 200 g sicher. Dahmenit A war sicher bei 450 g und zündete bei 450 g. Das gepresste und gekörnte Dahmenit A (Victoriapulver) war dagegen bei den höchst angewandten Ladungsmengen von 700 g ebenso wie die Carbonite sicher. Roburit I war sicher bei 300 g und zündete bei 350 g. Ganz in letzter Zeit wurde seitens der Roburitfabrik noch ein besonders bearbeitetes Roburit I der bekannten Zusammensetzung vorgelegt, das ähnlich wie das Victoriapulver nach sehr feiner Vermahlung stark gepresst und zu Jagdpulverkörnern zerbrochen war. Die hiermit angestellten 5 Versuchsschüsse ergaben keine Zündung des Schlagwettergemisches. Für Westfalit stellten sich die Zahlen der nicht zündenden und zündenden Ladungen auf 350 bis 400 g. Der sich für die einzelnen gepulverten Ammonsalpeterstoffe ergebende Unterschied ist also nicht besonders gross. — Wenn man a) die Schlagwettergemische mit Kohlenstaub allein oder in Kohlenstaub mit $2\frac{1}{2}$ Proc. Schlagwetter, b) diejenigen in 6 Proc. Schlagwettergemische und c) diejenigen in 8proc. Schlagwettergemische zusammenfasst, erhält man:

1. Kohlencarbonit:

Bedingung a, b und c: sicher bei den angewandten Ladungsmengen.

2. und 3. Kohlencarbonit I und Kohlencarbonit II:

Bedingung c: sicher bei den angewandten Ladungsmengen.

4. Köln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver:

Bedingung a: sicher mit 500, unsicher mit 550 g

„ b: „ „ 400, „ „ 450 „

„ c: „ „ 200, „ „ 250 „

- Dahmenit A :
Bedingung a : sicher mit 550, unsicher mit 600 g
" b : " " 450, " " 500 "
" c : " " 450, " " 500 "
- Gepresstes und gekörntes Dahmenit A :
Bedingung c : sicher bei den angewandten Ladungsmengen.
- Roburit I :
Bedingung a : sicher mit 450, unsicher mit 500 g
" b : " " 450, " " 500 "
" c : " " 300, " " 350 "
- Westfalit :
Bedingung a : sicher mit 550, unsicher mit 600 g
" b : " " 450, " " 500 "
" c : " " 350, " " 400 "

ezüglich der Sprengstoffe will Heise 2 Gruppen unterscheiden, Gruppe I, die dadurch zeichnet ist, dass unbesetzt aus dem Mörser abgegebene Schüsse von 600 bis 700 g Ladung Schlagwetter in der berggewerkschaftlichen Versuchsstrecke nicht zur Entzündung bringen Gruppe II, bei der unter den gleichen Versuchsbedingungen Zündungen eintreten. Zur I gehören Kohlencarbonit, Kohlencarbonit I, Kohlencarbonit II und das gekörnte nit A, zur Gruppe II das Köln-Rottweiler Sicherheitssprengpulver, Dahmenit A, Roburit I Westfalit. Dementsprechend ist in folgender Tabelle der Grad der Sicherheit zunächst mit I bezeichnet. Gemäss den Schiessergebnissen mit freiliegenden Patronen dürfte Kohlen- et etwas sicherer als Kohlencarbonit I und Kohlencarbonit II sein. Letzteres wieder ist efährlicher als Kohlencarbonit I. Demgemäss haben die 3 Sprengstoffe die Bezeichnung und Ic erhalten, während das gekörnte Dahmenit A einfach die Gruppenbezeichnung I – In der Gruppe II scheinen die Unterschiede nur verhältnissmässig gering zu sein. Man er um so vorsichtiger sein, weil es sich ausschliesslich um verschiedenartige Sprengstoffe itlich Zusammensetzung, Verarbeitung und Patronisirung handelt. Mit einiger Wahrschein- glaubt Heise, nach den Schiessversuchen des letzten Jahres nur für Dahmenit A einen erhöhten Grad von Sicherheit annehmen zu können. Demgemäss wurde diesem Spreng- e Bezeichnung IIa.

Sprengstoff	Detonations- temperatur o	Wärmemenge entwickelt durch 1 k w	Kraft entwickelt durch 1 k mk	Ausbauchung im Bleimörser erzielt durch 10 g cc	Für 2500 mk Arbeitsleistung sind nöthig g	Die einer Arbeits- leistung von 2500 mk ent- sprechende Ge- wichtsmenge ergibt Aus- bauchung im Bleimörser cc	Grad der Sicherheit
						(Brisanzzahlen)	
carbonit . . .	1845	628	231 000	206	10,82	233	I a
carbonit I . .	1868	652	239 000	231	10,46	246	Ib
carbonit II . .	1821	633	232 000	246	10,78	284	Ic
ottweiler Sicher- sprengpulver .	1774	725	265 000	342	9,43	335	II (b)
nit A	2064	914	341 000	444	7,33	320	II (a)
tes Dahmenit .	2064	914	341 000	338	7,33	254	I
I	1616	612	220 000	321	11,36	368	II (b)
it	1806	749	274 000	389	9,12	268	II (b)

entsprechende Versuche wurden von Hohmann (J. 1893), Pospisil (J. 1895), Wink- (J. 1895 u. 1896), Georgi (J. 1896), Pusch (J. 1896) und v. Lauer (J. 1897) aus- .
ie Anwendung von Dahmenit A hat sich auf der staatlichen Grube König in Ober- en nicht bewährt. Zwar war der Ort, sofern alle Schüsse gewirkt haben, viel klarer als vwendung von Pulver, waren aber Lochpfeifer dazwischen, so machten sich Stickstoffoxyd- sehr lästiger Weise bemerkbar. Insbesondere trat diese Erscheinung bei Benutzung von

Patronen auf, welche mehrere Wochen in der Grube gelagert hatten. Die hohen Kosten des Sprengstoffes, welche zu diesem Uebelstande noch hinzukamen, gaben die Veranlassung der Grubenverwaltung, von dessen weiterer Verwendung Abstand zu nehmen. Die Mehrkosten der Sprengmaterialien bei Benutzung des Dahmenits A gegenüber dem gewöhnlichen Sprengstoff beliefen sich auf 1 t Kohle berechnet beim Streckenbetriebe auf 21 Pf., beim Pfeilerbetriebe auf 10 Pf., die Selbstkosten gingen um 23 bez. 15 Pf. in die Höhe. (J. 1899.)

Die Sprengstoff-A.-G. Carbonit (J. 1898) empfiehlt Zusatz von Chromaten und Permanganaten. Darnach ergaben Versuche, dass die Nitroglycerinsprengstoffe mit Zusatz der genannten Salze mit der grössten zulässigen Lademenge bei Kohlenstaubaufwirbelung in Schlagwettergemisch keine Zündungen geben und somit den hochgestellten Anforderungen an die Sicherheit genügen. Als Beispiel eines solchen Sprengstoffes wird eine Zusammensetzung angegeben, in welcher das Kaliumbichromat durch Kaliumchromat oder Kaliumpermanganat ersetzt werden kann; der Procentgehalt an Natronsalpeter und Holz- oder Kornmehl kann in gewissen Grenzen schwanken, je nach den gewünschten Eigenschaften des Sprengstoffes: 30 Proc. Nitroglycerin, 28,5 Proc. Natronsalpeter, 36,5 Proc. Holz- oder Kornmehl, 5 Proc. Kaliumbichromat oder Kaliumpermanganat.

Sonstige Sprengstoffe:

Baelendynamit: Dinitrocellulose, Nitroglycerin, Pech u. dgl. (J. 1888, 492).

Boboeuf-Pulver: Kaliumpikrat.

Designolles-Pulver: Kaliumpikrat.

Hellhoffit: Nitrobenzol in Salpetersäure.

Knallanilin: chromsaures Diazobenzol.

Mellinit: Collodiumwolle in Salpetrigsäureäther (J. 1889, 477).

Nitrocatactine: pikrinsaure Kohlenwasserstoffe (J. 1889, 474).

Panklastit = Untersalpetersäure und Schwefelkohlenstoff (J. 1889, 477).

Potentit = Schiessbaumwolle mit Salpeter (J. 1890, 544).

Rhexit ist wesentlich Nitroglycerin mit Holzmehl und Salpeter (J. 1888, 502).

Roburit: Chlornitrobenzol und Salpeter (J. 1887, 572; 1888, 493; 1889, 544).

Tonit = Schiessbaumwolle mit Baryumnitrat (J. 1890, 544).

Sprengmittel mit flüssigem Sauerstoff. Versuche der Gesellschaft Linde's Eismaschinen (J. 1898) haben erwiesen, dass ein unter atmosphärischem Druck stehendes Gemisch aus flüssigem Sauerstoff in mehr oder weniger reiner Form und oxydirbarer Substanz sich ähnlich wie Dynamit verhält, d. h. dass es bei gewöhnlicher Entzündung gewöhnlich abrennt, dagegen bei Entzündung durch Sprengkapseln Detonationen mit brisanter Wirkung ergibt. Damit ist man zur Herstellung eines sehr wirksamen Sprengmittels gelangt, welches bei ganz billigen Preisen herstellbar ist. — Zur Herstellung des neuen Sprengmittels verwendet man einerseits verflüssigte atmosphärische Luft, aus welcher durch Abdampfen ein mehr oder weniger grosser Theil des Stickstoffes entfernt war, und andererseits verschiedenartige oxydirbare Substanzen, wie Holzkohle, Holzstoff, Schwefel, Petroleum u. s. w. — Das Sprengmittel wird unmittelbar an der Verwendungsstelle durch das Zusammenbringen des flüssigen Sauerstoffes mit der oxydirbaren Substanz gebildet und kann wegen der Verdampfung des Sauerstoffes nicht aufbewahrt werden. Es kommen also die aus dem Transport und aus widerrechtlicher Entzündung sich ergebenden Gefahren in Fortfall. Wenn während einer längeren Dauer an einem und demselben Orte Sprengungen vorzunehmen sind, wie bei Bergwerken, Tunnelbauten u. s. w., stellt sich unter Verwendung einer besonderen Luftverflüssigungsmaschine das neue Sprengmittel sehr viel billiger wie die bisher verwendeten. Bei richtiger Wahl der oxydirbaren Substanz und genügender Reinheit des flüssigen Sauerstoffes lassen sich Gemenge herstellen, deren Verbrennungsproducte fast ausschliesslich in Kohlensäure bestehen, also den höchsten Anforderungen an ein wirksames Sprengmittel entsprechen.

Knallgassprengungen scheinen keinen Erfolg zu haben (J. 1893, 430; 1896, 430).

Knallquecksilber, Mercuridfulminat oder knallsaures Quecksilber, $C_2N_2HgO_2$ + wurde von Howard entdeckt. Man löst bei gelinder Wärme 1 k Quecksilber in 5 k Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht und versetzt die Lösung mit noch 5 k Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird in 6 tubulirten Retorten vertheilt und in jede Retorte zu der noch warmen Flüssigkeit 10 l Alkohol von 0,833 spec. Gewicht zugegossen. Verlauf von einigen Minuten beginnt die Gasentwicklung, und es bildet sich ein weisslicher Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und zur Entfernung der Säure mit k

er gewaschen wird. Das Filter wird darauf mit dem Niederschlage auf einem Bleche oder auf einer Porzellanplatte, welche durch Wasserdampf nicht bis zu 100° erhitzt wird, ausgebreitet und getrocknet. Aus 100 Th. Quecksilber erhält man auf diese Weise 118 bis 128 Th. Knallquecksilber; nach der Theorie müsste man 142 Th. erhalten.

Nach Beckmann werden 50 g Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur in Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht gelöst. Die grüne Lösung gibt man in einen 5 l fassenden weithalsigen Rundkolben, erwärmt auf 25 bis 30°, und trägt nun in einer Kochflasche 550 g Alkohol von 98,5 Proc. ein, der ebenfalls auf 25 bis 30° erhitzt ist. Zunächst wird etwa die Hälfte des Alkohols auf einmal zugefügt. Es entsteht ein, übrigens ganz ungefährliches, Prasseln in Folge der Bildung grosser Gasblasen. Sobald kleine, prickelnde Gasblasen aufsteigen und die Flüssigkeit aus dem Kolben in rothbraun überzugehen beginnt, muss sofort weiterer Alkohol nachgegossen werden.

Wird man mit dem Nachgiessen von Alkohol über den angegebenen Punkt hinaus, so wird die Reaction leicht derartig heftig, dass ein Herausschleudern des Kolbeninhaltes stattfindet, woraus übrigens eine eigentliche Explosion zu befürchten ist. Durch den Zusatz von Alkohol wird sich die Reaction, aber oft nur für wenige Augenblicke; alsbald muss neuer Alkohol zugegeben werden und so fort, bis er vollkommen eingetragen ist. Die Energie, mit welcher die Reaction verläuft, hängt wesentlich von der Anfangstemperatur der Salpetersäure und des Alkohols ab, in geringerem Maasse auch von der Lufttemperatur. Je nach Umständen wird die Hälfte des Alkohols rascher oder langsamer, in 1 bis 4 Portionen einzutragen sein. Würde man Alkohol vorschnell zugiessen, so wäre eine Hemmung der Oxydation und Abscheidung metallischen Quecksilber die Folge. Bei der angegebenen Grösse des Kolbens kommt es höchst selten vor, dass ein Ueberschäumen droht; es kann demselben durch Aufgiessen von Wasser leicht vorgebeugt werden. — Sobald die weissen Dämpfe anfangen zu verdichten und rothbraunen, mehr durchsichtigen Platz machen, unterbricht man die Reaction durch Eingiessen von 1 l und mehr bereit gehaltenen Wassers. — Nachdem das abgeschiedene weisse Knallquecksilber in ein Becherglas gespült ist, wird der Kolben sofort wieder neu benutzt.

Nach de Bruyn kann man dieses Verfahren dadurch völlig gefahrlos machen, dass man, wie Beckmann, die ganze nöthige Menge Alkohol in den Kolben bringt und jetzt die Quecksilberlösung zum Alkohol fügt unter fortwährendem Schütteln; man wird dann niemals die Bildung rother Dämpfe und also eine gefahrbietende Reaction auftreten sehen, sondern nach mehreren hundert Gramm Quecksilber in einer Operation verarbeiten. Auch braucht die Quecksilberlösung nur bis 70° abzukühlen. Die Mischung der beiden Flüssigkeiten ist schnell. Falls jetzt die Reaction nicht selbst anfängt, erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbade, bis Bläschen sich zu entwickeln beginnen, und stellt sodann den mit einem weiten Halse als Luftkühler versehenen Kolben ins Freie. Ohne dass sich jemals braune Dämpfe entwickeln, geht die Reaction ziemlich stürmisch fort, indem das Knallquecksilber sich allmählich setzt. Bei Verwendung von 25 Th. Quecksilber, 300 Th. Salpetersäure von 1,34 spec. Gewicht und 250 Th. 90proc. Alkohol war das gebildete Knallquecksilber vollkommen weiss (13, 317).

Das Knallquecksilber bildet weisse Krystallnadeln, welche bis zu 186° erhitzt oder heftig geschüttelt mit starkem Knalle detoniren. Mit 90 Proc. Wasser gemischt, lässt es sich ohne Gefahr auf einer Marmortafel mit einem hölzernen Pistill fein reiben.

Zündhütchen. Das Knallquecksilber wird zum Füllen der Zündhütchen gebraucht. Diese sind aus dünn gewalztem Kupferblech gefertigt, welche, um das Auseinanderspringen bei dem Entzündens zu vermeiden, häufig an den Seiten gespalten sind. Um die Zündhütchen zu füllen, reibt man 100 Th. Knallquecksilber auf Marmortafeln mit Reibern aus Buchsbaumholz mit 30 Th. Wasser fein und setzt zu dem Brei 50 Th. Salpeter, oder 62,5 Th. Salpeter und 10 Th. Schwefel. Der nasse Brei wird auf Papierunterlagen getrocknet und vermittels eines Hobels gekörnt. Auf das in das Zündhütchen gelegte Korn des Zündpulvers wird in manchen Fabriken ein kleines Kupferblättchen gelegt, das fest auf die Zündmasse aufgedrückt wird. In anderen Fabriken überkleiden das Korn mit einer Auflösung von Mastix in Terpentinöl. 1 kg Knallquecksilber, in Knallquecksilber verwandelt, ist zur Füllung von 40 000 Zündhütchen ausreichend. Schwarzpulver reicht diese Menge für 57 600 Zündhütchen hin.

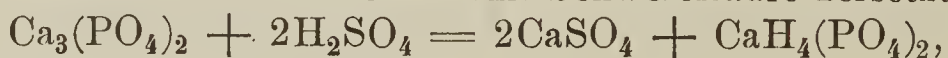
Phosphor.

Vorkommen. Der Phosphor ¹⁾ findet sich in der Natur als Phosphate weit verbreitet. Das wichtigste Phosphormineral ist Apatit, $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$, welcher als Phosphorit, Staffelit oder Lager bildet, selten sind Vivianit, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Türkis, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Pyromorphit, $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$. Der Phosphor ist ein häufiger Bestandtheil der Eisenerze und der Ackererde. Phosphor ist ferner ein Bestandtheil des menschlichen bez. thierischen Körpers (z.B. des Geistes). Die Knochen bestehen wesentlich aus Tricalciumphosphat.

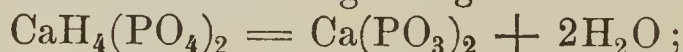
Darstellung. Der Phosphor wurde früher nur aus Knochen hergestellt. Weissgebrannten Knochen enthalten:

	I	II
Calciumcarbonat	10,07	9,42
Magnesiumtriphosphat . .	2,98	2,15
Tricalciumphosphat	83,07	84,39
Fluorcalcium	3,88	4,05

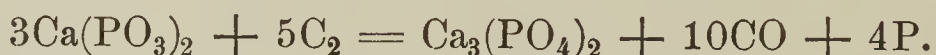
Die weissgebrannten Knochen werden mit Schwefelsäure zersetzt:



das saure Calciumphosphat wird mit Kohle gemengt erwärmt:



Dann wird bei weiterem Erhitzen bis zur Weissglut das Calciummetaphosphat reducirt:



Die gebrannten und gepulverten Knochen werden mit Kammeressäure (1,5 Theile Gewicht) in grossen hölzernen, mit Rührern versehenen Bottichen unter Erhitzung direct einströmenden Dampf zersetzt, die Phosphorsäure vom Gyps getrennt, und Abdampfen auf etwa 62 Proc. P_2O_5 concentrirt. Die syrupdicke Flüssigkeit wird mit Holzkohle oder Koks bis zu 25 Proc. gemischt, das Gemisch getrocknet, bis Wasser, Schwefligsäure und Kohlenwasserstoffe ausgetrieben sind und dann in luftdicht verschlossenen eisernen Kästen für die Destillation aufbewahrt.

Die Destillation wird in kleinen flaschenförmigen Thonretorten ausgeführt, die Wandungen sind ungefähr 25 mm dick, bei einer Länge von 900 mm und 280 mm lichter Weite. Die Retorten liegen in einem den belgischen Zinköfen ähnlichen Ofen. Die Mündungen der Retorten sind vermittle 50 mm weiter kupferner Röhren mit Kühlern verbunden. Die Condensationströge enthalten heisses Wasser, damit der Phosphor zusammenschmelzen, nach dem niedrigeren Ende fliessen und dort ausgetrieben werden kann. Jede Retorte wird mit 10 bis 15 kg Mischung beschickt, und beträgt die Dauer einer Destillation etwa 15 Stunden. Nach vollendeter Destillation wird die Verbindungsrohre abgenommen und die Rückstände schnell herausgezogen.

Der so erhaltene Rohphosphor wird unter Wasser in einem mit Blei ausgelegten cylindrischen Gefässe durch eingelegte Bleidampfschlangen zum Schmelzen erhitzt. Man giesst dann so viel Wasser, als unbeschadet der Sicherheit entbehrt werden kann, ab und fügt etwa 4 Proc. (vom Gewichte des Rohphosphors) Kaliumbichromat hinzu. Nun setzt man ein Rührwerk in Bewegung und fügt nach $\frac{1}{2}$ Stunde etwa die gleiche Menge Schwefelsäure hinzu. Die Chromsäure oxydirt die niedrigen Phosphor oxyde und ist der erhaltene Phosphor rein und fast farblos. Ein anderes Raffinirverfahren ist die Destillation des Rohphosphors aus eisernen Retorten. Der raffinirte Phosphor wird nun meist in „Stangen“ geformt.

1) Der Phosphor wurde 1669 von Brand in Hamburg aus dem Harne und 1769 von dem schwedischen Chemiker Gahn aus den Knochen isolirt, jedoch erst 1771 von Scheele aus Knochen in vortheilhafter Weise dargestellt.

ieses in englischen, französischen und russischen (J. 1892, 362) Fabriken ¹⁾ übliche
ren hat aber nach Readman verschiedene Uebelstände. Auf Grund von Ver-
²⁾ empfiehlt er daher, nach Wöhler's Vorschlag, Phosphate mit Sand und
in Retorten auf sehr hohe Temperatur zu erhitzen.

Charleston-Phosphat	100
Sand	50
Koks	20

bei stärkerem Gebläsedruck und mit der besten Sorte Koks in einem
röm'schen Ofen zum Schmelzen gebracht. Die schieferfarbige Schlacke

Phosphor	1,35 Proc.
Kieselsäure	49,88
Kalk	33,04
Nicht bestimmt	15,73

ehnliche Resultate ergaben Canada-, Sonne- und spanische Phosphate, ein Be-
ass keine Flussmittel erforderlich sind, wenn die Temperatur hoch genug ge-
wird. Condensationsversuche mit diesen einfachen Mischungen lieferten in
Falle 72,2 Proc. des gesamten Phosphors.

a die praktische Ausführung dieses Verfahrens Schwierigkeiten machte, so stellen
an und Parker jetzt Phosphor mit Hilfe des elektrischen Schmelzofens dar.
enschacht *F* (Fig. 511 und 512) ist mit Einschütttrichter *a*, Doppelschieber *A*
llschnecke *B* versehen. In den Schmelzraum ragen von beiden Seiten her die

Fig. 511.

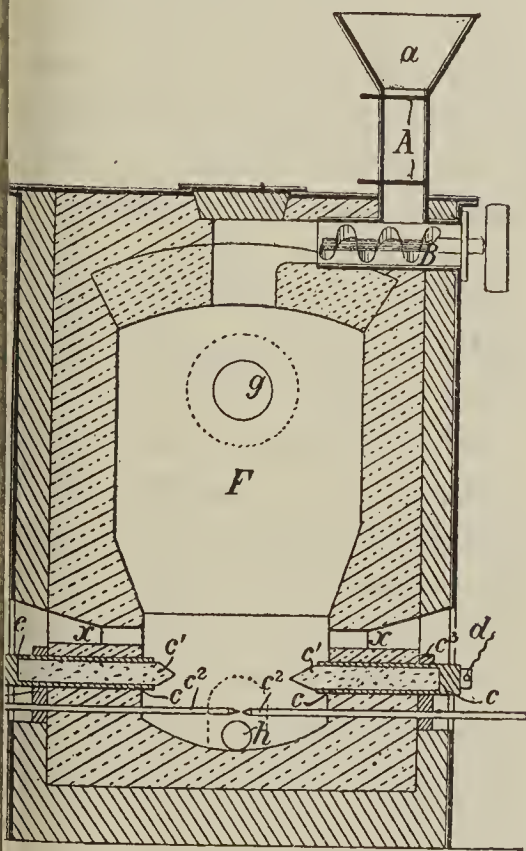
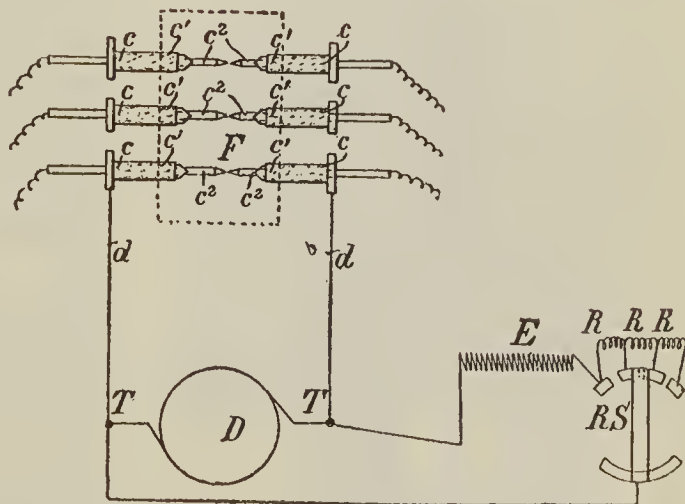


Fig. 512.



den *c*¹ herein; dieselben sind als Kohlencylinder angenommen und in metallenen
c befestigt, welche durch Leitungsdrähte *d* mit den betreffenden Polklemmen
Dynamomaschine *D* verbunden sind. Die zur Vermittelung der Herstellung des

Deutschland hat keine solche Phosphorfabrik.

J. 1890, 517; 1891, 407; 1892, 361; 1897, 356; 1898, 308.

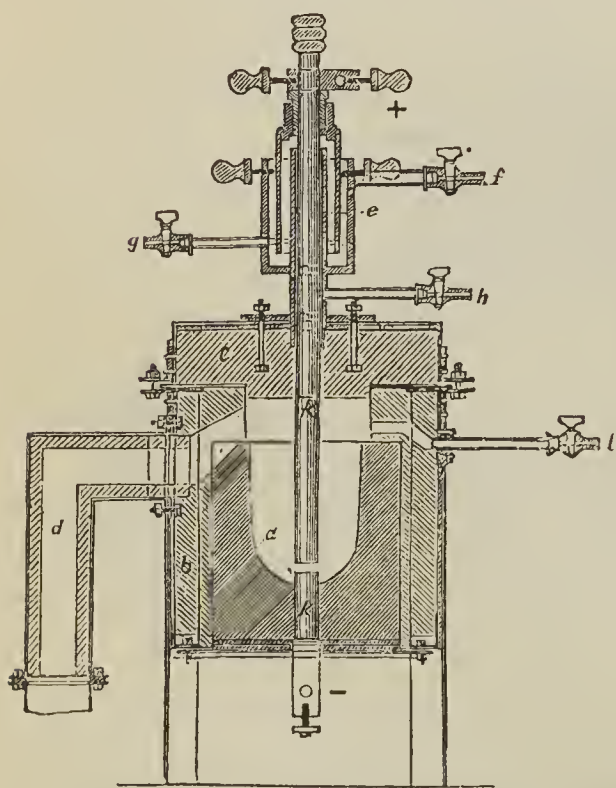
her, Handbuch. 15. Aufl.

Stromkreises dienenden dünnen Kohlen- oder Metallstangen c^2 können durch b Löcher in mit den Hülzen c elektrisch verbundenen Leitern oder durch Kanäle eigentlichen Elektroden c^1 entweder nur von einer Seite her bis an die gegenüberliegende Elektrode heran, oder bis zum gegenseitigen Zusammentreffen von beiden Seiten her in den Schmelzraum hereingeschoben werden (s. Fig. 512). Entwickelte Gase und Dämpfe ziehen im oberen Schachttheil bei g ab, die Schlacke wird bei h abgezapft. Die Elektroden sind mit Thonpfropfen oder durch Verschmieren mit Thon zu schliessenden Löchern. Zur Regelung der Stromstärke ist im Beispiel Fig. 512 mit dem Erregerstromkreis E der Dynamomaschine D mittels selbstthätige Verstellung eines Schaltehebels R eine Widerstandsreihe R verbunden.

Der Ofen ist in der Phosphorfabrik zu Wednesfield (England) in Betrieb. Eine Wechselstrom-Dynamo, System Elwell-Parker, erregt durch eine Elwell-Parker'sche Nebenschluss-Dynamo von 90 Amp. Stromstärke, liefert einen Strom von 400 Kilowatt. Die fein gepulverten Phosphate, Sand und Kohle werden in einem Mischbehälter mischt in den Ofen eingetragen. Hierauf wird der Strom geschlossen und bald fängt die Entwicklung der Phosphordämpfe an. Diese werden in ein kupfernes Gefäß mit heissem Wasser und dann in eins mit kaltem Wasser geleitet. Die Phosphor-Masse, als der Phosphor abdestillirt, wird die leichtflüssige Schlacke abgestochen. Oben neues Material zugegeben, so dass nach diesem Verfahren ununterbrochen gearbeitet werden kann. Vorausgesetzt, dass die angewendeten Phosphate eisenfrei sind, gelingt es in dieser Weise, 86 Proc. des in den Ofen gebrachten reinen Phosphors zu gewinnen. Die Fabrik soll jetzt mehr Phosphor liefern, als alle anderen Fabriken der Welt zusammen.

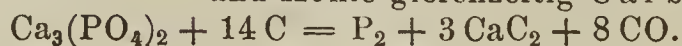
Die Gold- und Silberscheideanstalt hat einen Ofen zur Phosphorherstellung gebaut, der gelobt wird (J. 1897). Der Ofen (Fig. 513) wird mit einem Gemisch aus Calciumphosphat, Kohle und Sand oder auch noch Kaolin beschickt und die zur Reduktion erforderliche hohe Temperatur durch den im Ofen arbeitenden Lichtbogen erzielt. Infolge der Gewinnung und Destillation des Phosphors muss der Ofen nach dem Abschluss der Luft zur Vermeidung jeglicher Verbrennung desselben vorgenommen werden. Während des ganzen Processes durch die Hähne f bis l ein indifferentes Gas, etwa Wasserstoffgas, zugeführt wird. Das betreffende Gas hat ausserdem den Zweck, den nöthigen Druck zur Förderung des freiwerdenden Phosphors herzustellen. Der überdestillirende Phosphor entweicht durch den Kanal d und wird unter Wasser aufgefangen. Er kann nöthigenfalls umgeschmolzen zu werden. Er ist bei Einhaltung der richtigen Versuchsbedingungen von vorzüglicher Reinheit¹⁾.

Fig. 513.



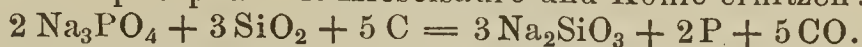
Der Ofen (Fig. 513) wird mit einem Gemisch aus Calciumphosphat, Kohle und Sand oder auch noch Kaolin beschickt und die zur Reduktion erforderliche hohe Temperatur durch den im Ofen arbeitenden Lichtbogen erzielt. Infolge der Gewinnung und Destillation des Phosphors muss der Ofen nach dem Abschluss der Luft zur Vermeidung jeglicher Verbrennung desselben vorgenommen werden. Während des ganzen Processes durch die Hähne f bis l ein indifferentes Gas, etwa Wasserstoffgas, zugeführt wird. Das betreffende Gas hat ausserdem den Zweck, den nöthigen Druck zur Förderung des freiwerdenden Phosphors herzustellen. Der überdestillirende Phosphor entweicht durch den Kanal d und wird unter Wasser aufgefangen. Er kann nöthigenfalls umgeschmolzen zu werden. Er ist bei Einhaltung der richtigen Versuchsbedingungen von vorzüglicher Reinheit¹⁾.

Hilbert und Frank (J. 1897) und B. L. Dot & Cp. (J. 1899) wollen durch Erhitzen von Phosphat und Kohle gleichzeitig Carbid herstellen:



1) Im Jahre 1897 hat die chemische Fabrik Griesheim die elektrische Herstellung von Phosphor aufgenommen, z. Z. die einzige Fabrik Deutschlands, welche Phosphor herstellt (J. 1897 u. 1898).

ng (J. 1898) und Dill (1899) wollen Phosphorsäure elektrolytisch zerlegen. Desjar-
J. 1891) will Natriumphosphat mit Kieselsäure und Kohle erhitzen:



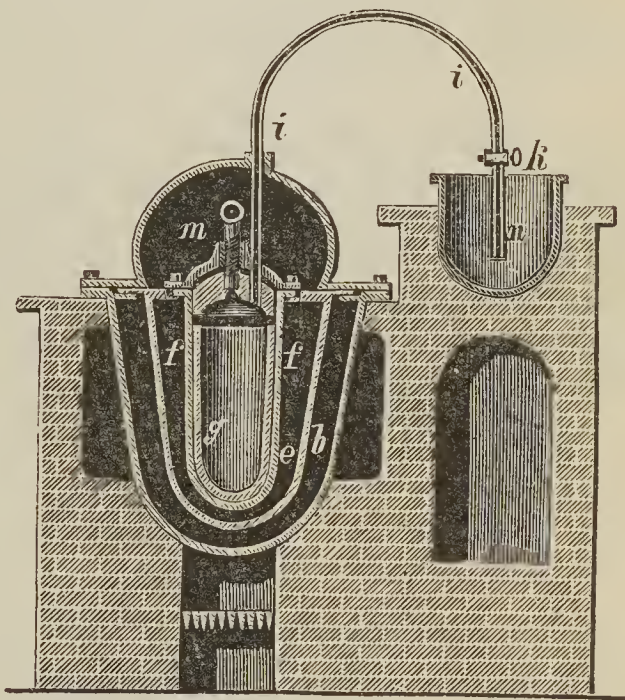
Der Phosphor wird in Büchsen von Weissblech gefüllt, mit Wasser übergossen und die
dann verlöthet. Die Blechbüchsen werden in feste mit Reifen beschlagene Kisten oder
von Holz verpackt und so dem Transport übergeben.

Eigenschaften des Phosphors. Der unter Wasser aufbewahrte und vor der Ein-
wirkung des Lichtes geschützte Phosphor ist farblos, gewöhnlich aber etwas gelblich gefärbt und
scheinend. Sein spec. Gewicht ist 1,83 bis 1,84. Bei mittlerer Temperatur ist Stangen-
phosphor weich wie Wachs; in der Kälte ist er spröde. Man kann ihn fein zertheilt erhalten,
man ihn unter Wasser schmilzt und dies dann bis zum Erstarren des Phosphors schüttelt.
Phosphor schmilzt bei 44 bis 45°, siedet bei 290° und verdampft schon merklich bei gewöhn-
licher Temperatur. Phosphor löst sich in Form von Phosphordampf in sehr geringer Menge in
Wasser, in Alkohol und Aether ist er sehr schwer löslich, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff,
Schwefel und Phosphorchlorid; er löst sich auch in geringer Menge in fetten und ätherischen
Ölen. Bis auf 75° erhitzt, entzündet sich der Phosphor an der Luft; auch bei der Reibung muss
eine Temperatur erreicht werden, ehe eine Entzündung eintritt; der rothe oder amorphe Phosphor
entzündet sich durch Reibung nicht oder erst, nachdem er wieder in den gewöhnlichen Phosphor
überführt worden ist, wozu eine Temperatur von ungefähr 300° gehört. — Ausser zur Her-
stellung von Zündmitteln findet der Phosphor bei der Bereitung gewisser Theerfarbstoffe und
Zusatz zu gewissen Legirungen (Phosphorbronze), so wie zur Fabrikation von Phosphorsäure
Verwendung.

Amorpher oder rother Phosphor. Die Umwandlung des gewöhnlichen
krystallinen Phosphor erfolgt, wenn man den gewöhnlichen Phosphor bei Abschluss von
Luft und Wasser längere Zeit auf etwa 250° erhitzt. Im Grossen stellt man ihn in

nach Albright in Birmingham empfohlenen
Apparate dar. Ein Gefäss *g* (Fig. 514) von Glas
oder Porzellan wird ungefähr bis auf $\frac{5}{6}$ mit
Phosphorstückchen angefüllt und bis auf 230 bis
250° erhitzt. Das Gefäss *f* steht in einem Sand-
bad, welches durch ein Sandbad *b* erwärmt wird.
Das Gefäss *g* ist durch einen aufgeschraubten
Deckel *m* verschlossen. Von dem Deckel führt
ein mit einem Hahn *k* versehenes gebogenes
Rohr in ein Gefäss *n*, welches Wasser oder
Quecksilber (mit einer Schicht Wasser bedeckt)
enthält. Durch dieses Rohr entweicht im Anfang
des Erhitzens die über dem Phosphor in *g* befind-
liche Luft. Sobald dies geschehen, wird der
Hahn geschlossen und das Erhitzen fortgesetzt,
bis der Phosphor vollständig in die amorphe
Form übergegangen ist. Nach dem Er-
hitzen des Apparates entfernt man den amorphen

Fig. 514.



Phosphor aus dem Gefäss *g*, reibt ihn unter Wasser zu einem feinen Brei und kocht mit
Natronlauge, welche den gewöhnlichen Phosphor löst und ihn unter Entwicklung
von Phosphorwasserstoffgas in lösliches unterphosphorigsaures Natrium überführt. Das
verbleibende Pulver wird durch Waschen gereinigt und getrocknet.

Eigenschaften. Der rothe Phosphor, ein glanzloses, scharlachrothes bis dunkel-
scharlachrothes Pulver, löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln des
gewöhnlichen Phosphors, bleibt an der Luft unverändert, und lässt sich, bis zum Siedepunkte
des gewöhnlichen Phosphors (290°) erhitzt, wieder in letzteren überführen. Er ist nicht giftig.
Wenn man Kaliumchromat zusammengerieben, entzündet sich der rothe Phosphor, ohne zu
explodieren. Mit Kaliumchlorat verpufft er leicht und heftig. Mit Bleisuperoxyd verpufft er beim
Anreiben schwach, beim Erwärmen unter heftiger Explosion. In Pulverform geschieht
der Transport ohne Gefahr in Blechbüchsen.

Zündmittel.

Geschichte. Die Römer haben Epheu- und Lorbeerholz aneinander gerieben und glimmenden Holzspäne zum Anzünden dörren Laubes benutzt. Zu Titus Zeiten war es die Spitze eines Schwefelstängelchens in vermodertes Holz zu stecken und durch Reiben Steinplatten Feuer zu erzeugen. Das 14. Jahrhundert kannte bereits den Gebrauch des Feuersteins und Zunders oder Schwammes.

Das sog. chemische Feuerzeug oder die Tauch- oder Tunkzündhölzchen von China wurden bereits im J. 1812 in Wien fabricirt (100 Stück Hölzchen kosteten damals 2 Mark). Waren Hölzchen, deren geschwefeltes Ende mit einer Mischung von Kaliumchlorat und Zucker (und Zinnober als Farbe) überzogen war, die beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure verpuffend, die Entzündung der derunterliegenden Schwefelschicht und diese wieder der Luft mittheilte. Man bediente sich kleiner Gläser, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt Asbest enthielten. Die ersten wirklichen Reibzündhölzchen kamen unter dem Namen Congreve'sche Streichhölzer um's Jahr 1832 auf. Sie enthielten über dem Schwefel Ueberzug von 1 Th. Kaliumchlorat und 2 Th. grauem Schwefelantimon mit einem geeigneten Bindemittel (Leim oder arabischem Gummi) aufgetragen. Sie entzündeten sich, indem man zwischen zwei Flächen von Sandpapier, welche mit den Fingern zusammengepresst hindurchzog. — 1809 suchte Derépas die grosse Entzündlichkeit des Phosphors durch theilen desselben durch Magnesia zu verringern. Ein deutscher Student Kammereisner 1833 die ersten Phosphorstreichhölzchen her¹⁾. Dann wurden von Moldenhauer in der Stadt Phosphorzündhölzer fabricirt (J. 1866, 747). Irinyi hat in anderer Weise im J. 1835 Phosphorzündhölzer hergestellt (vgl. J. 1894, 119). Im J. 1835 wurde durch Trevany das Kaliumchlorat zum Theil durch eine Mischung von Mennige und Braunstein, 1837 durch Phosphor ganzlich durch das braune Bleisuperoxyd oder durch ein Gemenge von Mennige und Phosphor (oder auch Bleisuperoxyd und Bleisalpeter) ersetzt. Von dieser Zeit an stammt der grosse Aufschwung der Zündwaarenindustrie.

Die Fabrikation der phosphorhaltigen Reibzündhölzchen besteht in 1) die Herstellung der Holzdrähte, 2) die Bereitung der Zündmasse, 3) das Beizen, Trocknen und Verpacken derselben.

Als Holz dient Fichten-, Aspen-, seltener Föhren-, Linden-, Birken-, Weiden- und Eichenholz. Zur Bereitung der Zündmasse wird Leim, Dextrin o. dgl. mit Wasser zu einem dünnen Syrup aufgelöst, bis auf 50° erwärmt und dann der Phosphor nach und nach eingebracht und mit dem Rühren fortgefahren, bis aller Phosphor zu einer weissen salbenähnlichen Emulsion vertheilt ist. Zu dieser Masse setzt man hierauf die übrigen, vorher fein zerriebenen Bestandtheile unter sorgfältigem Umrühren. Das beste Verhältniss scheint $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{12}$ Phosphor zu sein, vorausgesetzt, dass man die Masse auf die gewöhnliche Art durch Schmelzen des Phosphors in Leimlösung u. dgl. darstellt.

Als Beispiele der Zusammensetzung der Zündmassen seien folgende Vorschriften angegeben:

1. Phosphor	1,5 Th.	
Senegalgummi	3,0 „	
Kienruss	0,3 „	
Mennige	5,0 „	} Das Gemisch beider eingetrocknet
Salpetersäure von 40° B.	2,0 „	
2. Phosphor	3,0 Th.	
Senegalgummi	3,0 „	
Bleisuperoxyd	2,0 „	
Sand und Smalte	2,0 „	

Um die Hölzchen an dem einen Ende mit Schwefel und mit der Zündmasse überziehen zu können, müssen sie in hinreichender Entfernung von einander befestigt sein. Hierzu dienen kleine Brettchen von etwa 30 cm Länge und 10 cm Breite, deren obere Seite der Quere nach mit 50 rinnenförmigen Vertiefungen versehen ist, von solcher Breite und Tiefe, dass gerade Hölzchen hineingeht. Eine Arbeiterin fährt mit einer Handvoll Hölzchen über das Brett, in jeder Furche ein Hölzchen bleibt, legt dann ein zweites Brettchen darauf u. s. f. Man setzt die Brettchen fest, sobald 20 bis 25 derselben über einander gelagert sind, nachdem die vorderen Enden der Hölzchen durch Aufstossen auf eine gerade Fläche in eine Ebene gebracht sind. Neuerdings wird die Arbeit des Hölzchensteckens mittels Maschinen verrichtet.

1) Vgl. W. Jettel: Die Zündwaarenfabrikation (Leipzig, 1897).

Der zum Schwefeln der Hölzer bestimmte Schwefel wird in einem flachen vierseitigen Kasten, in dessen Mitte ein völlig ebener Stein liegt, durch ein gelindes Feuer flüssig erhalten. Man füllt so viel Schwefel in den Kasten, dass der flüssige Schwefel fortwährend etwa 1 cm hoch in der Mitte bedeckt, in welchen man die Enden sämtlicher in einen Rahmen eingespannter Hölzer eintaucht, so dass sie auf den Stein aufstossen, und schleudert nach dem Herausnehmen den Ueberschuss des anhängenden Schwefels in den Kasten zurück. Neuerdings wird anstatt Schwefel Stearinsäure oder Paraffin verwendet. Das Auftragen der Zündmasse geschieht auf dieselbe Weise wie die des Schwefels, nur befindet sich die Phosphorschicht in dünner Schicht gleichmässig ausgebreitet auf einer völlig horizontal liegenden Platte. Empfehlenswerth sind die Massirungsmaschinen von C. Beck in Cassel und von J. Gold in Durlach¹⁾.

Bei dem Tunkapparate von Roller befindet sich die Zündmasse in einer eisernen Pfanne *a* (Fig. 515 bis 517); in der Mitte derselben ist eine erhöhte, abgeplattete Platte *b* in zwei Leisten *c* angebracht, auf welcher mittels eines Lineales die Zündmasseschicht in bekannter Weise aufgetragen wird. In diese gleichmässig dicke

Fig. 515.

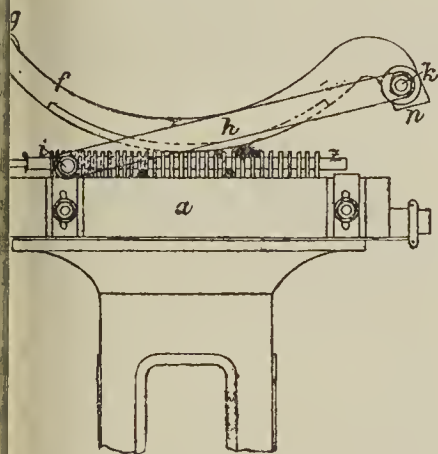


Fig. 516.

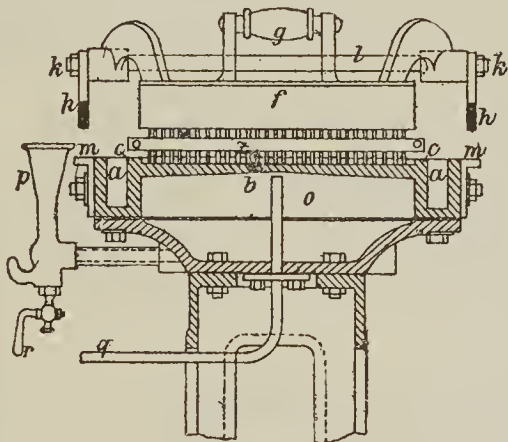
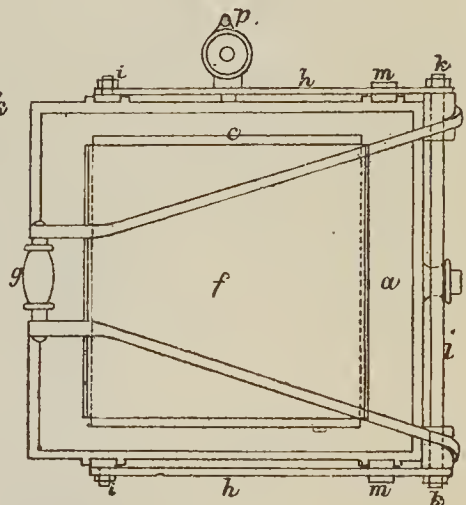


Fig. 517.



werden die in Rahmen *z* gespannten Hölzchen mit der zu tunkenden Seite gelegt. Um alle Hölzchen, selbst bei mangelhaft eingelegten oder krumm gegen den Rahmen, gleich tief zu tunken, wird die gebogene Platte *f* am Griffe *g* gefasst und über den gefüllten Rahmen herübergewalzt, wobei das Gewicht der Platte *f* etwaige über der Ebene hervorstehende Hölzchen hinunterschiebt, sämtliche Hölzchen des Rahmens auch sicher bis auf die gehobelte Fläche der Tunkplatte *b* heruntergedrückt. Zur Bewegung der Pressplatte *f* dienen die zwei Gegenlenker *h*, welche sich um die Zapfen *i* und den Gelenkpunkt *k* in einem der Cycloide angenäherten Kreisbogen führen. In der Ruhestellung steht die Pressplatte *f* in etwa lothrechtlicher Lage hinter dem Tunkrahmen, indem sich die Gegenlenker *h* auf die Winkel *m* auflegen, die Pressplatte *f* sich um die Verbindungsbolzen *l* dreht und die Knaggen *n* sich an der Pfannenwand stützen. Der hohle Raum *o* der Tunkpfanne, unten durch den Fuss geschlossen, dient zur etwaigen Erwärmung der Zündmasse durch warmes Wasser, Dämpfe, heisse Luft o. dgl. Der Hahn *p* dient zum Einfüllen des warmen Wassers bez. zum Ablassen des kalten Wassers mittels des Hahnes *r*. Das Röhrchen *q* dient zum Aus- und Einlassen der Luft beim Füllen bez. Entleeren und gleichzeitig als Ueberlaufrohr.

Die sog. Salon- oder Irishölzchen werden nach dem Trocknen der Zündmasse mit gefärbten Lacken überstrichen und oft zuletzt mit Collodiumlösung überzogen. Zündhölzer mit Phosphor werden nur noch verhältnissmässig wenig hergestellt und wohl bald durch die Antiphosphorfeuerhölzer verdrängt werden.

Zündhölzer mit amorphem Phosphor. Die sog. Antiphosphorfeuerhölzer sind im J. 1848 von R. Böttger in Frankfurt a. M. vorgeschlagen und dann

¹⁾ Vgl. J. 1879, 1269 u. 1270; 1880, 950; 1884, 1310.

von Fürth in Schüttenhofen, Lundström in Jönköping (Schweden) u. gestellt ¹⁾.

Die Zündhölzchen bestehen a) aus Zündhölzchen, deren Zündmasse nur mit einem Bindemittel angemachten Mischung von Schwefelantimon und Kalium besteht, und b) aus amorphem Phosphor, welcher unter Zusatz eines rauhen Reibung vergrößernden Körpers mit Leim gemengt auf Pappe oder Holz oder entgegengesetzte Ende des Zündhölzchens befestigt ist. Die Reibfläche besteht aus einer Mischung von 9 Th. amorphem Phosphor, 7 Th. Schwefelkies, 3 Th. Glaspulver und 1 Th. Leim. Zu dieser Art von Zündhölzern gehören die sog. schwedischen Zündhölzer; den Anfang zu dieser Industrie gab Lundström in Jönköping. Auch in Deutschland werden die Sicherheitshölzchen in grossen Massen hergestellt. Nach Jettel verwendet man zum Bestreichen der Reibfläche an den Schachteln ein Gemenge aus gleichen Theilen amorphem Phosphor, Schwefelkies und Schwefelantimon. Zum Bestreichen von 1000 Schiebeschachteln (je 50 Hölzchen Inhalt) auf beiden Seiten reichen etwa 80 g des trockenen Gemenges. Die Masse der Hölzchen besteht teilweise aus 5 Th. Kaliumchlorat, 2 Th. Kaliumbichromat, 3 Th. Glaspulver und Gummi. In einer Augsburger Fabrik besteht die Masse aus 59,3 Kaliumchlorat, 2,3 Baryumchromat, 2,3 Schwefel, 4,0 Mineralsubstanz, Klebmittel u. s. w. 12,8. — H. (J. 1881) empfiehlt für Zündhölzer ein Gemisch von:

Chlorsaures Kalium	53,8 Proc.
Arabischem Gummi	10,0 "
Tragantgummi	3,0 "
Braunstein	6,0 "
Eisenoxyd	6,0 "
Glaspulver	12,0 "
Doppeltchromsaures Kalium	5,0 "
Schwefel	3,0 "
Kreide oder Colophonium	1,2 "

Um das Nachglimmen der Hölzer zu verhüten, werden sie vor dem Trocknen mit einer Lösung von Ammonphosphat, Alaun u. dgl. getränkt, der meist ein Farbstoff zugesetzt wird.

Wiederholt wurden phosphorfreye Zündmassen empfohlen, welche an der Reibfläche entzündlich sind, z. B. von Priester (J. 1897):

60 Proc. chlorsaures Kali,	
8 " Acaroidharz,	
4 " doppeltchromsaures Kali,	
12 " Klebstoff (Leim, Gummi, Dextrin), in der vierfachen Menge Wasser gelöst,	
16 " indifferente Füllstoffe (feiner Sand, Glasmehl, Zinkweiss, Ultramarin, Eisenoxyd)	

Nach Simonet (J. 1894) wird für giftfreie, an jeder rauhen Fläche anzureibende Zündhölzchen vorzugsweise chlorsaures Kali und chromsaures Kali als Sauerstoffquelle verwendet, während schwefelsaurer Baryt als indifferentes, körpergebendes Material dient und Gummi die Verbrennung nährt, bis sie sich auf das Holz fortgepflanzt hat, und gleichzeitig auch die des erforderlichen Bindemittels spielt. Die genügend leichte Entzündlichkeit dieses Satzes wird durch einen Zusatz von etwas Zinkstaub vermittelt, welchen man vorher in einer Reibschale mit einer kleinen Menge amorphen Phosphors verrieben hat. Folgendes Mengenverhältniss ist empfohlen:

Chlorsaures Kali	24 Th.
Chromsaures Kali	3 "
Schwefelsaurer Baryt	9 "
Antimonsulfid (Kermes)	3 "
Gummi arabicum	5 "
Mit etwas rothem Phosphor zusammengeriebener Zinkstaub	9 "

1) J. 1877, 1128; 1881, 1053; 1882, 1137.

ans (J. 1899) empfiehlt :

10	bis 15	Proc.	CuBaS ₄ O ₆ ,
9	"	10,5	" Gyps,
3,7	"	3,8	" Schwefel,
3,7	"	5,1	" Schwefelkies,
11	"	12	" Gelatine und
57,5	"	59,0	" chlorsaures Kalium.

ie entzündet Paraffin sehr leicht, ihre Entflammungstemperatur liegt schon bei 90 bis 100°, darf weder einer scharfen Reibfläche noch des Zusatzes von amorphem Phosphor zur n Zündung, zündet vielmehr schon am Rockärmel und an gewissen polirten Flächen. is jetzt haben diese Art Hölzer nur wenig Verbreitung gefunden.

Phosphate, künstliche Düngmittel.

eitdem Liebig die grosse Bedeutung der Phosphorsäure, des Stickstoffes (als ersäure und Ammoniak) und des Kalis für den Pflanzenwuchs nachgewiesen hat, Landwirthschaft mehr und mehr dazu übergegangen, neben dem bis dahin aus- slich verwendeten Stalldüngersog. künstliche Düngemittel zu verwenden, m Boden die Stoffe zurückzuerstatten, welche ihm von den Pflanzen entzogen n¹).

oudrette. Wiederholt ist versucht Abortinhalt durch Eintrocknen o. dgl. in die Form künstlichen Düngemittels zu bringen. Berücksichtigt man aber, dass der Grubeninhalt im 06 Proc. Wasser und nur 0,35 Proc. Stickstoff nebst 0,2 Proc. Phosphorsäure enthält, dass 1 cbm desselben einen theoretischen Werth von nur etwa 5 Mk. hat, so erscheinen alle ersuche als aussichtslos²). Die städtischen Abfallstoffe sind wo möglich durch Beriese- g verwerthen.

uano. Auf den an den peruanischen Küsten liegenden Inseln waren mehr oder zersetzte Excremente von Seevögeln bis 60 m hoch abgelagert. Noch i. J. 1853 die Menge des hier lagernden Guanos auf etwa 12 Millionen t geschätzt, nd diese Lager bereits fast völlig erschöpft, doch sollen einige neue Lager ent- sein. Der Guano enthält:

	I	II	III
Salmiak	2,25	6,50	4,2
Harnsaures Ammoniak . . .	12,20	3,244	9,0
Oxalsures Ammoniak . . .	17,73	13,351	10,6
Phosphorsaures Ammoniak . .	6,90	6,250	6,0
Kohlensaures Ammoniak . . .	0,80	—	—
Humussaures Ammoniak . . .	1,06	—	—
Phosphorsaure Ammon-Magnesia	11,63	4,196	2,6
Phosphorsaures Natron . . .	—	5,291	—
Phosphorsuren Kalk	20,16	9,940	14,3
Oxalsuren Kalk	1,30	16,360	7,0
Kohlensuren Kalk	1,65	—	—
Chlornatrium	0,40	0,100	—
Schwefelsaures Kali	4,00	4,227	5,5
Schwefelsaures Natron . . .	4,92	1,119	3,8
Wachsartige Substanz . . .	0,75	0,600	—
Sand und Thon	1,68	5,904	4,7
Wasser	4,31 {	22,718	32,3
Organische Substanz	8,26 }		
	100,000	100,000	100,0

) Der Verbrauch künstlicher Düngemittel in Deutschland ist sehr be- d. Die Production an Superphosphaten beträgt etwa 6 bis 8 Mill. hk und an Thomasmehl Mill. hk. Die Production an Knochenmehl soll 80 000 t betragen.
) Vgl. F. Fischer: Die menschlichen Abfallstoffe, ihre praktische Beseitigung und land- schaftliche Verwerthung (Braunschweig, 1882). — Derselbe: Das Wasser, seine Verwendung, ung und Beurtheilung, 2. Aufl. (Berlin, 1900).

Eine neuere Analyse von Peruguano ergab (J. 1885, 271):

Ca ₃ P ₂ O ₈	31,759 Proc.	P ₂ O ₅ = 15,552 Proc.
Mg ₂ P ₂ O ₇	1,568	
MgSO ₄	0,838	
CaSO ₄	10,113	
CaCO ₃	1,612	
NaCl	7,238	
Fe ₂ O ₃ . Al ₂ O ₃	0,598	
Unlösliches	3,840	
Wasser	16,175	
C ₅ H ₃ (NH ₄)N ₄ O ₃	3,122	
NH ₄ NO ₃	1,499	
(NH ₄) ₂ CO ₃	2,823	
Organische Substanz	13,815 = 2,513 N = 3,052 NH ₃	
<hr/>		
100,000 = 5,075 = Gesamt-N = 6,163 NH ₃ .		

Guano von Mejillones enthält etwa 70 Proc. Tricalciumphosphat und nur 0,8 Proc. Stickstoff, Avesguano von den Avesinseln an der Küste von Venezuela bis 50 Proc. Phosphat und 0,3 bis 0,4 Proc. Stickstoff (J. 1883, 379). Guano von Sydney-Insel enthält 34 Proc. Phosphorsäure und nur 0,28 Proc. Stickstoff, vom Cap Vert 11 Proc. Phosphorsäure und 0,3 Proc. Stickstoff. (J. 1880, 1884, 365.)

Der Guano wird gepulvert und gesiebt angewendet, meist aber vorher noch „geschlossen“, d. h. mit Schwefelsäure (Kammersäure) vermischt, um alle Phosphorsäure wasserlöslich zu machen. Das breiige Gemisch wird beim Abkühlen fest, da das Wasser mit dem gebildeten schwefelsauren Calcium Gyps bildet; es wird daher nochmals gepulvert und gesiebt.

Knochenmehl. Da Fett die Wirkung des Knochenmehles stark verlangsamt, so werden die Knochen durch Dämpfen, besser durch Benzin entfettet (s. Fett), fein gemahlen. Nach Stoklasa (J. 1890) enthielt Knochenmehl, welches durch Dämpfen der Knochen unter Druck von 2,5 Atm. während 70 Minuten gewonnen wurde, 8 Proc. Wasser und

Kohlenstoff	15,12 Proc.	} Glutin und Chondrin 28,52
Wasserstoff	2,01	
Sauerstoff	7,64	
Stickstoff	3,75	
Fett	7,62	
P ₂ O ₅	20,90	
CO ₂	2,29	
SiO ₂	1,24	
SO ₃	0,03	
Fluor	0,11	
Chlor	Spuren	
Fe ₂ O ₃	1,01	
Al ₂ O ₃	0,61	
CaO	25,61	
MgO	1,50	
Na ₂ O	0,03	
K ₂ O	0,01	
Sand	3,51	

Ein Aufschliessen des Knochenmehles findet seltener statt. Man unterscheidet

1. Gestampfte, rohe Knochenmehle, hergestellt durch Stampfen roher, gekochter Knochen; dieses Knochenmehl wird nur in verhältnissmässig geringen Mengen hergestellt.
2. Gedämpfte Knochenmehle. Diese sollen aus Knochen oder Knochentheilen hergestellt sein, denen mehr oder weniger Fett und Leim, letzteres durch Behandlung mit

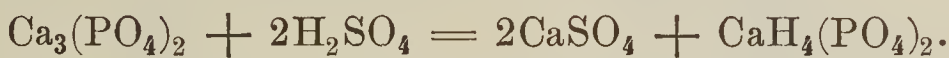
n Wasserdämpfen, entzogen ist. Hiernach sollten nur zwei Sorten vorkommen: a) wenig te, b) stärker entleimte. Im Handel kommen aber vor: a) wenig entleimte Knochenmehle is 3,5 Proc. Stickstoff und 22 bis 24 Proc. Phosphorsäure; — b) stark entleimte oder kurz te Knochenmehle mit 1,5 bis 2 Proc. Stickstoff und 27 bis 30 Proc. Phosphorsäure; nbar wenig entleimte Knochenmehle mit einem Gehalte von 3,5 Proc. Stickstoff und 21 2 Proc. Phosphorsäure. Von diesen Knochenmehlen ist ein grosser Theil keineswegs nur e Zerkleinerung wenig entleimter Knochen oder Knochentheile, sondern in der Art her- te dass zu aus stark entleimtem Knochenmaterial dargestelltem Mehl einerseits Zusätze von n Blut-, Ledermehl-, Leimkalk u. dgl., andererseits ausser diesen zuweilen noch Zusätze von os Austernschalenmehl, Sand u. s. w. gemacht sind. Diese Mehle verdienen den Namen n enmehl“ nicht, sie sollten nur als Knochenmehl mit Zusätzen bezeichnet werden, wobei ur der Zusätze anzugeben ist, also z. B. „Knochenmehl mit stickstoffhaltigen Zusätzen“ (Vgl. J. 1890, 519.)

Entfettete, unentleimte Knochenmehle werden aus durch Benzin oder ähnlich k len Mitteln entfetteten ganzen Knochen dargestellt und enthalten an Stickstoff 4,5 Proc. Phosphorsäure 22 Proc.

Rohe Knochenmehle. Die Knochen dienen zunächst zur Knochenschrot-Fabrikation, Ektstände hiervon werden mit Benzin entfettet, die entfettete Masse wird zerkleinert und e ch als „rohes Knochenmehl“ verkauft.

efälltes Tricalciumphosphat, sog. Präcipitat, kommt wesentlich nur benproduct der Knochenleimfabriken in den Handel. (Vgl. J. 1881, 328; 521.)

uperphosphat. Um die in den natürlich vorkommenden Phosphaten vor- e Phosphorsäure leicht löslich zu machen, werden sie mit Schwefelsäure ge- e:



as Monocalciumphosphat ist in Wasser leicht löslich, während Bicalciumphosphat, H O₄, ziemlich schwerlöslich ist. (J. 1889, 462; 1890, 532; 1891, 411.)

ie wichtigsten Rohstoffe für die Herstellung von Superphosphat bilden jetzt osphorite. Der in der spanischen Provinz Estremadura in grossen Massen amende Phosphorit ist fast reines Phosphat, es kommen aber auch grosse Mengen en im Handel vor, welche nur 60 Proc. neben erheblichen Mengen Kieselsäure hlensaurem Calcium enthalten. Minder werthvoll sind die im Lahnthale, nament- ei Staffel (Staffelit) in grossen Mengen vorkommenden Phosphorite (J. 1883, Nachfolgende Analysen zeigen die Zusammensetzung der besseren Lahn-Phos- re:

	I	II	III	IV	V
Phosphorsäure . .	33,84	34,48	30,63	34,86	29,19
Kalk	47,31	45,79	42,31	51,97	37,31
Magnesia	0,12	0,16	0,23	0,42	0,18
Kali	0,66	0,58	1,26	1,22	0,15
Natron	0,52	0,42	0,09	1,22	0,18
Eisenoxyd	3,77	6,42	8,22	2,43	4,15
Thonerde	1,67	1,08	2,23	2,22	3,08
Mangansuperoxyd .	—	—	—	—	0,54
Kohlensäure . . .	2,75	1,51	2,78	3,24	2,07
Schwefelsäure . .	—	—	1,07	—	—
Kieselsäure	5,04	4,83	6,61	1,46	1,03
Fluor	2,11	3,45	3,74	2,62	4,88
Chlor	—	—	Spur	Spur	0,03
Wasser	2,74	2,45	3,00	—	3,85
Unlösliches . . .	—	—	—	—	14,99

gewaltige Mengen von Phosphoriten werden in Nordamerika (besonders Süd- a und Florida) gewonnen (J. 1891, 408; 1894, 513). Man unterscheidet Phos- fels (rock phosphate), Flussphosphat, Flussgerölle in Florida, und Land-

phosphat. Ausgedehnte Lager finden sich im Departement Somme in Frankreich ferner in Westindien (Arubaphosphat) ¹⁾.

Florida-Rock-Phosphat enthielt nach Gilbert (J. 1894):

Wasser (bei 100°)	0,65 Proc.
Wasser (durch Glühen)	2,84
Kalk	49,19
Magnesia	0,24
Eisenoxyd	1,03
Thonerde	1,50
Kieselsäure	3,55
Kohlensäure	2,06
Schwefelsäure	0,19
Phosphorsäure	35,73
Fluor	3,88
Jod	0,01

Phosphat von den Los Roques-Inseln enthielt 0,75 Proc. Chromoxyd. Phosphorite enthalten 5 bis 7 Proc. Fluor (J. 1896, 433).

Coprolithen, die fossilen Excremente der Saurier finden sich im Lias, namentlich in Norfolk und Suffolk (England) und bei Helmstedt (Braunschweig). Letztere enthalten z. B.:

Phosphorsäure	25,7
Kalk	30,2
Eisenoxyd	7,1
Thonerde	6,5
Schwefelsäure	2,1
Kohlensäure	3,8
Kieselsäure	3,6
Wasser und Organisches	7,4
Unlöslich	13,0

Im Allgemeinen schwankt der Gehalt der Coprolithen an Phosphat von 15 bis 70 Proc. Sie sind vor Verwendung zu Superphosphat zu untersuchen sind. Die ausgenutzte Knochenkohle der Zuckerfabriken kommt für die Superphosphatfabrikation nicht mehr in Betracht.

Für die deutsche Superphosphatfabrikation wird besonders Floridaphosphat verwendet, für die Herstellung der Mischdünger auch das minder gehaltreiche Algiersphosphat, neuerdings auch das in Tunis gewonnene sog. Gafsa-Phosphat. Während Floridaphosphat mit 70 bis 80 Proc. phosphorsaurem Kalk eingeführt wird, hat das Algiersphosphat nur 60 bis 65 Proc. und das von Tunis sogar nur 55 bis 60 Proc. Tricalciumphosphat. Die letzteren haben aber unter 1 Proc. Sesquioxyde, was selbst bei dem besten Floridaphosphat nur selten erreicht wird, während andere Sorten steigend bis 4 Proc. Sesquioxyde aufweisen. Aus demselben Grunde ist es auch dem Tennissphosphat nicht gelungen, den deutschen Markt, auf dem nur wasserlösliche Phosphorsäure gehandelt wird, zu erobern, da nicht einmal 4 Proc. Sesquioxyde als Minimum garantie inne gehalten werden können.

Die Phosphorite werden meist mit Kugelmühlen zerkleinert, dann in bedeckten mit Rührwerk versehenen Aufschliessapparaten (vgl. Fig. 521) mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure (Kammersäure) gemischt und in die darunter befindlichen gemauerten Räume (Aufschliesskammern) entleert, wo die Aufschliessung vollendet wird. Die

1) Frankreich lieferte im J. 1896 684 670 t Phosphate, Belgien etwa 250 000 t, Spanien 40 000 t, Norwegen 10 000 t, Nassau etwa 2500 t. Die gesammte Weltproduction an Phosphat im J. 1896 betrug nach Payen 2 490 000 t, doch dürfte diese Zahl zu hoch gegriffen sein, da die Phosphate von Florida und Südcarolina in der Aufstellung mit 1 300 000 t eingestellt sind. In Wirklichkeit beträgt die gesammte Production der Vereinigten Staaten nach den Angaben der Mineral Industry Band V nur 863 754 t. Dadurch reducirt sich die Weltproductionsziffer auf 2 100 000 t. Hierin ist aber als künstliches Phosphat die Thomasschlacke nicht eingerechnet (Vgl. J. 1898, 405.)

fschliessung entweichende Fluorwasserstoff wird am einfachsten durch fein zer-

s Wasser niedergeschlagen.

er Sesquioxyde wegen wird meist etwas überschüssige Schwefelsäure angewendet;
perphosphat musste daher früher vor dem Vermahlen auf grossen Darren ge-
et werden, welche durch den Maschinenabdampf geheizt wurden (J. 1890, 522).
lessen verwendet man jetzt meist geschlossene Trockenapparate, welche
r Raum erfordern und die Unschädlichmachung der HF gestatten.

nach Milch & Cp. (J. 1898) steht die Feuerungsanlage *M* (Fig. 518 und 519)
Kanal *N* mit der Trockenkammer *K* in Verbindung, aus welcher durch den Ab-
die Verbrennungsproducte, sowie die dem Trockengut entzogene Feuchtigkeit
dem Schornstein *P* entweichen. Der Raum *L* der Trockenanlage dient zur Auf-

Fig. 518.

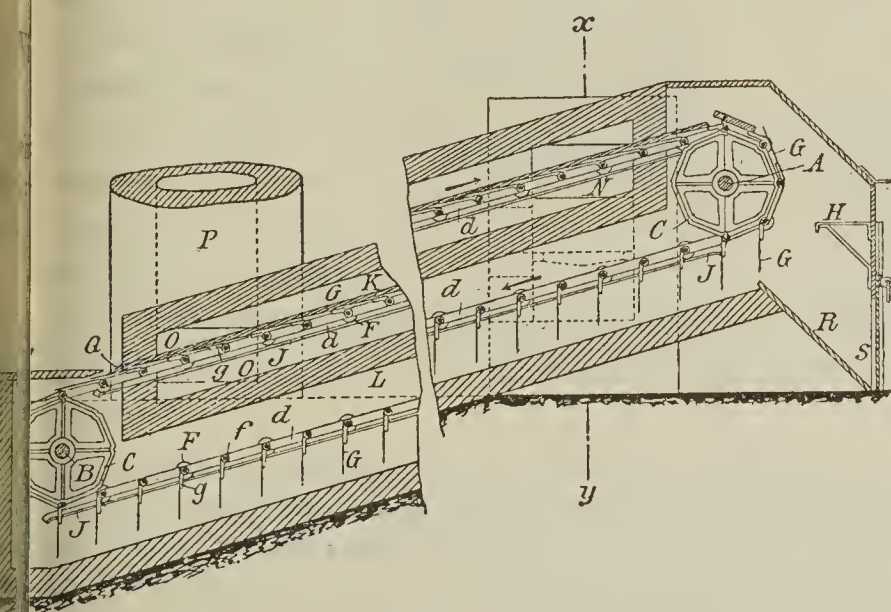
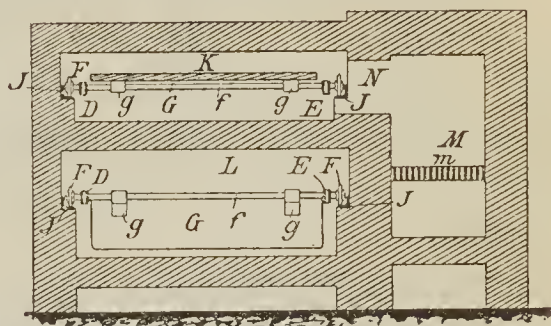


Fig. 519.

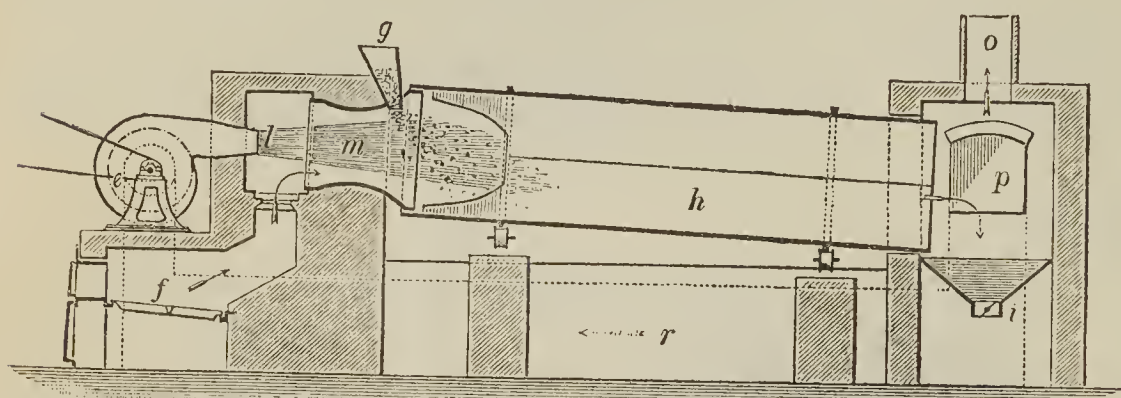


der auf den Wellen *A* und *B* festgekeilten prismatischen Trommeln *C*, welche
Führung und Bewegung eines endlosen Bandes dienen, das aus Klappengliedern *G*
ist wird, die sich dachziegel- bez. schuppenartig überdecken und mit Bändern *g*
Gelenkstangen *f* frei beweglich sind. Diese Stangen *f*, welche an den Enden Lauf-
F tragen, die auf Schienen *J* Führung erhalten, sind durch Glieder *d D E* zu
Bande ohne Ende verbunden, dessen oberer Theil, welcher durch die Lagerung
Trommeln *C* in verschiedener Höhe bei der Bewegung des Bandes in der Pfeilrich-
gsteigt, durch die Heiz- bez. Trockenkammer *K* geführt wird, deren Stirnwände
dem Zwecke durchbrochen werden, während der untere Theil des Bandes durch
Kammer *L* zurückläuft. Das Trockengut wird bei *Q* in geeigneter Vertheilung
eren Ende dem Bande, dessen Klappenglieder *G* geschlossen sind, d. h. schuppen-
auf einander liegen, aufgegeben und mit dem bewegten Bande in und durch die
Kammer *K* geführt. Die Antriebsgeschwindigkeit des Bandes bez. die Stärke der
Trockengutschicht wird dabei so bemessen, dass nach dem Durchgang des Trockengutes
die Kammer *K* eine vollkommene Trocknung des Gutes erzielt wird. Eine
thätige Entleerung des Bandes am oberen Ende und eine Förderung des getrock-
Materials nach dem z. B. durch eine Schiebethür *S* zugänglich gemachten Abfall
lgt dadurch, dass die Klappenglieder *G* nach Ueberschreiten der Mittelachse der
Prismen-trommel *C* um ihre Gelenkbolzen *f* nach unten klappen; hierbei treffen
den Anschlag *H*, wodurch eine Entleerung bez. ein Abklopfen der einzelnen
en erzielt wird. In dem unteren Theil des Bandes, welcher durch die Kammer
zurückläuft, hängen die Klappenglieder *G* frei nach unten, um sich selbstthätig
an die Prismenflächen der unteren Trommel *c* auf der Achse anzulegen, so dass

bei der Beschickungsöffnung *Q* der Abdeckung *T* die Klappen wieder dachziegelartig einander überdecken und eine volle Fläche für das aufzubringende Trockengut bieten. — Merck & Cp. (J. 1895) empfehlen einen Schachttrockner mit Schachtkasten.

Der Trommeltrockenapparat von Möller und Pfeiffer (J. 1899) ist in mehreren Superphosphatfabriken verwendet. Das feuchte Superphosphat wird

Fig. 520.



einen heissen Luftstrom in den Cylinder *h* (Fig. 520) geführt; die trockene Masse wird bei *p* gezogen. Der Gebläse *e* erzeugt einen Pressluftstrahl durch Düse *f*, der saugt die Feuchte von *f* an und treibt sie in der Mischdüse

das Trockenluftgemisch. Ein Theil der durch das Trockengut geführten Luft wird am Ende der Trommel durch einen Rücklaufkanal *r* vermittels des Gebläses *e* abgesogen und durch die Einblasedüse *l* von Neuem in die Trommel gepresst.

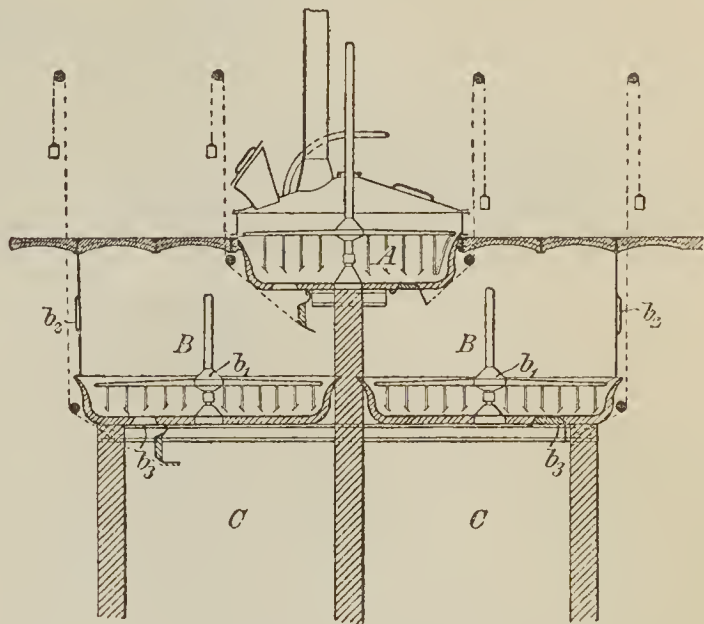
Dieses Zurückführen der viel Wasserdampf enthaltenden Trockenluft erscheint im ersten Moment nicht richtig, da man ja den Wasserdampf aus der Trommel und aus dem Trockenschachthaus heraus haben will, und aus diesem Grunde ist wohl diese Rückführung bisher nicht angewendet worden. Trotzdem beruht auf diesem Principe gute Wärmeökonomie, ohne dass der Trocknungsprocess dadurch verzögert würde. Wird durch das Gebläse *e* frische Luft durch die Ausblasedüse *f* getrieben, so kann man dann innerhalb der Trommel wohl dieselben Trockenwirkungen erzielen, aber man muss den grossen Luftstrom, welcher durch das Gebläse gefördert wird, ständig von der Aussentemperatur bis zu der in der Mischdüse gewünschten Temperatur erwärmen. Ein grosser Theil der zugeführten Wärme geht dadurch verloren, dass dieser Luftstrom am Ende der Trommel mit erhöhter Temperatur und nicht ganz mit Wasserdampf gesättigt entweicht. Man kann dagegen die schon einmal durch das Trockengut geführten Gase durch den Rücklaufkanal *r* dem Gebläse *e* zuführen und von Neuem in die Trommel presst, dann wird durch Zuführung von Feuergasen und der in diesen enthaltenen Wärme die Temperatur der rückgeführten Gase erhöht und dadurch die Aufnahmefähigkeit für Wasserdampf wieder gesichert. Die dieser Rückführung zugeführten Wärmemengen werden bei erneuter Durchführung durch die Trommel für die Trocknung wieder nutzbar gemacht. An dem Ende der Trommel wird nur so viel Trockengut aus der Trommel entfernt, als durch die Feuerstellen neu hinzugeführt werden muss. Es geht mithin von der in dem Brennstoff vorhandenen Wärmemenge, abgesehen von unvermeidlichen Strahlungsverlusten, nur derjenige Theil verloren, welcher zur Erwärmung der Verbrennungsgase von der Aussentemperatur bis zu derjenigen Temperatur, mit welcher die Verbrennungsgase die Trommel verlassen, erforderlich ist. Da nun diese Temperatur wenig über oder unter der Aussentemperatur liegt, so wird theoretisch nur ein sehr geringer Theil der in dem Brennstoff vorhandenen Wärmemenge verloren gehen, während die übrige Wärme zur Verdampfung und zur Erwärmung des Trockengutes von der Temperatur beim Eintritt bis zur Temperatur beim Austritt nutzbar gemacht wird. In der That hat sich ergeben, dass 1 k Kohle 8 k Wasser verdampft und zwar aus einem Material, aus welchem nur etwa 7 bis 8 Proc. Wasser ausgetrieben wird, bei welcher die Wärmemenge zur Erwärmung des Materials von der Anfangstemperatur bis zur Austrittstemperatur sehr gross ist.

Flecken (J. 1899) empfiehlt das Trocknen von Superphosphat in der Trockenschliesskammer mit heisser Luft. — Lorenzen (J. 1899) bringt unter die Trockenschliessmaschine *A* (Fig. 521), in welcher Phosphat mit Schwefelsäure gemengt wird, Trockenschalen *B*. Zum Zweck der Wärmezufuhr ist dieselbe mit einer Heizvorrichtung (Hohlraum o. dgl.) umgeben und besitzt zum Vertheilen und zum endlichen Hinein-

der Masse ein Rührwerk b_1 mit besonderem Antrieb. Die Entleerungsklappen b_3 der Aufschliesskammer C sind zum Schliessen und Oeffnen mit Zugleinen b_2 mit Gegengewichten versehen.

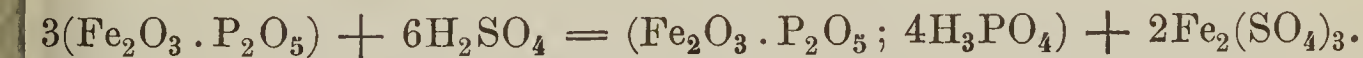
Charff & Cp. (J. 1897 u. 1898) haben gefunden, dass sich das Superphosphat im warmen, erstarrten Zustande, wie es sich in den Aufschliesskammern befindet, in Schichten schneiden lässt, welche, der Luft ausgesetzt, in Pulver zerfallen. Man schneidet also das Superphosphat in dem Zustande, wie es die Aufschliesskammern enthalten, durch geeignete Mittel in sehr dünne Schichten. In der Praxis wird das Superphosphat derartig ausgeübt, dass man das Superphosphat in einen Trichter bringt und in dessen unterem Ende schnell rotirende Messer dünne Schichten von dem Superphosphat abschneiden oder gleichsam abkratzen lässt. Die dünnen Schichten zerfallen dabei sofort in ein feines Pulver, welches durch eine grosse Oberfläche die Verdunstung des in ihm enthaltenen Wassers begünstigt. — Das Verfahren ist bewährt.

Fig. 521.

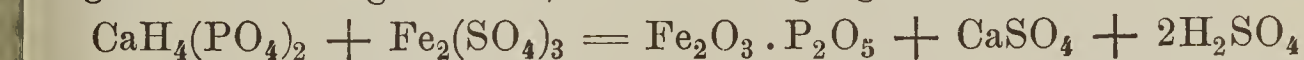


Zur Herstellung des sog. Doppelsuperphosphates wird — zur leichteren Verfrachtung — aus dem verdünnten Gemenge von Lahn-Phosphorit mit Schwefelsäure der Gyps abgetrennt und die Lösung eingedampft (J. 1882, 387).

Das sog. Zurückgehen der Superphosphate¹⁾, d. h. das Wiederunlöslichwerden der wasserlöslichen Phosphorsäure wird besonders auf die Bildung von Eisen- und Thonerdephosphat zurückgeführt. Knop findet, dass die Verbindung $(\text{FePO}_4)_2$ in concentrirten Massen leicht CaHPO_4 ausscheidet und so das Zurückgehen veranlasst. Nach Schucht bildet sich beim Aufschliessen eisenhaltiger Superphosphate:



Das Eisenoxyd tritt nun im Superphosphat, soweit es die freie Säure zulässt, mit dem wasserhaltigen phosphorsauren Kalk in Reaction, wodurch ein bleibender wasserhaltiger, harter Niederschlag entsteht, welcher Vorgang scheinbar nach



abläuft. Dieser Niederschlag wird im Superphosphat nach und nach ganz unlöslich, was Gruber dadurch erklärt, dass diesem phosphorsauren Eisenoxyd in Folge der Auskrystallisation des amorphen schwefelsauren Kalks das Constitutionswasser entzogen wird. Hiernach ist es auch erklärlich, dass man schlecht aufgeschlossenes Superphosphat nach einigen Wochen nicht mehr durch weiteren Säurezusatz verflüssigen kann.

Von einem Doppelsuperphosphat der unter I angegebenen Zusammensetzung wurde durch Auslaugen mit kleinen Mengen Wasser auf dem Filter die unter II angegebenen Mengen gelöst, die unter III aber, als 20 g der Probe sofort mit 1 l Wasser gelöst wurde:

¹⁾ J. 1880, 338; 1881, 323; 1882, 389; 1883, 383 u. 386; 1884, 367; 1885, 270 u. 272; 1886, 344; 1887, 300; 1889, 462; 1890, 532; 1891, 411; 1899, 443.

	I	II	III
P_2O_5 . . .	49,90	47,20	45,8
SO_3 . . .	1,20	1,20	1,2
SiO_2 . . .	0,50	—	—
CaO . . .	17,24	15,20	14,7
MgO . . .	1,15	1,12	1,11
Fe_2O_3 . . .	2,87	1,32	0,66
Al_2O_3 . . .	1,38	1,33	1,38
Na_2O . . .	0,40	0,40	0,40
Wasser . . .	23,52	—	—
Organisches . . .	1,53	—	—

Durch die sofortige grössere Verdünnung wurden somit 1,4 Proc. Phosphat weniger gelöst als durch allmähliche Auslaugung.

Nach dem Verhalten des Phosphates berechnet Otto folgende Verbindungsfa-

$CaH_4(PO_4)_2$	60,0	Proc.
$CaSO_4 + 2aq.$	2,88	„
$MgHPO_4 + 7aq.$	6,82	„
$FeH_6(PO_4)_3$	5,725	„
$Al_2H_3(PO_4)_3$	4,427	„
Freie P_2O_5	2,21	„
$Na_2H(PO_4)$	0,89	„
$CaHPO_4 + 2aq.$	5,087	„
$Ca_3(PO_4)_2$	0,681	„
$FePO_4$	0,614	„
Fe_2O_3	1,55	„
Al_2O_3	0,05	„
SiO_2	0,5	„

Eine sehr wichtige Phosphorsäurequelle bilden die basischen Schlacken (S. 208).

Nach Analysen von Bücking und Linck (J. 1887) enthielt die Entphosphorschlacke 1. ein hexagonal krystallisirendes Mineral, welches sie als apatitähnlich bezeichnet, dasselbe besitzt rein 36,8 Proc. P_2O_5 ; 2. ein monoklines Mineral von blauer Farbe und s. Diamantglanz, welches der Analyse nach aus



zu bestehen scheint; dasselbe besitzt rein 31,2 Proc. P_2O_5 ; 3. ein rhombisches Mineral von brauner Farbe, dessen Zusammensetzung sich annähernd mit der Formel $Ca_4P_2O_9$ deckt; dasselbe besitzt rein 38,8 Proc. P_2O_5 . Von den drei krystallinischen Bestandtheilen, welche die Thomaschlacke zusammensetzen, besitzt die hexagonale (apatitartige) bei Weitem die geringste Löslichkeit. Die blaue Substanz von der Zusammensetzung $4 Ca_3P_2O_8 + 3 Ca_3SiO_5$ und die braungelbe, deren Zusammensetzung sich fast genau mit der Formel $Ca_4P_2O_9$ deckt, verhalten sich hinsichtlich ihrer Citratlöslichkeit ziemlich gleich; es scheint sogar das Tetracalciumphosphat trotz seines hohen Gehaltes an P_2O_5 auch procentisch am günstigsten dazustehen. Mit diesen Resultaten stimmt die Beobachtung überein, dass die in neuerer Zeit gewonnenen Schlacken bedeutend weniger von der hexagonalen Substanz enthalten als die früheren. Die Hauptbestandtheile der Phosphorsäure ist in Form des blauen monoklinen Minerals vorhanden. Wenn man bei dem Thomasprocess meist mehr oder minder erhebliche Mengen von Sand zusetzen muss, so bietet diese Erscheinung eine Erklärung dafür, warum eine Substanz, die mit der Phosphorsäure gar nichts zu thun hat, doch die Löslichkeit und damit die Wirksamkeit derselben befördert. (J. 1897, 508.)

Die Vermahlung der Schlacke bot namentlich im Anfang bedeutende Schwierigkeiten. Man begann die Vermahlung auf den gewöhnlichen Phosphatmühlen mit Brechsteinen, Walzwerk und wagrecht laufenden Steinen, aber da die Schlacken mit Eisenstücken durchsetzt sind, hatte man gewaltigen Bruch an allen Eisentheilen der Mühlenanlage und colossale Abnutzung der Steine. Eingeschaltete grosse Magnete haben die Uebelstände wohl etwas gebessert, aber man ging doch bei der Vermahlung der Schlacken zu Kollergängen und namentlich jetzt allgemein zu sog. Kugelfallmühlen über. Die Abnutzung ist zwar auch bei diesen Mühlen nicht gering, aber doch viel geringer wie bei jedem anderen Apparat, und der Kraftverbrauch beträgt kaum die Hälfte wie bei gewöhnlichen Mahlgängen. Man mahlt mit 8 bis 10 Pf., je nach Beschaffenheit der Schlacke, 75 bis 100 hk in 24 Stunden.

Stickstoffdünger sind ausser Peruguano und Knochenmehl namentlich das schwefelsaure Ammonium (S. 434) und der Chilisalpeter (S. 568), minder geeignet sind eingetrocknetes Blut, Fleischabfälle, Hornspäne, Wollstaub u. dgl. Von Salpetermineralverbindungen werden besonders Chlorkalium und Kainit (S. 450) verwendet.

Untersuchungsverfahren¹⁾.

Borsäure und Borax.

Die Borsäure kommt vor als Sassolin, H_3BO_3 , auf der Insel Volcana, ferner in den Mineralien:

Boracit (Magnesiumborat mit Chlormagnesium)	. mit 62,5	Proc. Borsäure
Rhodocit (Calciumborat), Pandemit " 30 bis 45	" "
Tiza oder Boronatrocalcit (auch in den Mineralien Franklandit und Ulexit vorkommend) " 30 bis 44	" "
Hydroboracit " 47	" "
Tinkal oder Borax (Natriumborat) " 36,5	" "

Rohborax kommt in Valée Saline des Districtes Inyo, Californien, in 16 bis 46 cm mächtigen Schichten vor, bei einem Gehalt von 10 bis 90 Proc. in einem Conglomerat aus Sand und kleinen Körnern von kohlensaurem und schwefelsaurem Natrium und Chlornatrium. Unterhalb des Conglomerats in 1,2 m Tiefe befindet sich eine Borax haltige Lauge, welche zur Zeit nicht benutzt wird. Der aus 0,46 m Tiefe gewonnene Rohborax wird in grossen eisernen Gefässen von 18 bis 25 cbm Inhalt in siedendem Wasser aufgelöst, die geklärte Lösung in Krystallisirgefässe von verzinntem Eisenblech und 9 cbm Inhalt übergezogen, der auskrystallisirte Borax nochmals umkrystallisirt. (J. 1892.)

Die Borsäure findet sich ferner in den heissen Quellen von Sasso bei Siena und vor allem im Landstrich zwischen Volterra und Massa maritima in den italienischen Provinzen Pisa und Grosseto, in welchen an vielen Punkten borsäurehaltige Wasserdämpfe aus Klüften und Spalten des Bodens (Soffioni) hervorströmen. Höffer und Mascagni wiesen zuerst 1776 die Borsäure in diesen Dämpfen nach. Es bilden sich kleine Sümpfe (*Fumacchi, Fumarole, Soffioni*, u. dgl.). Seit 1818 wurden künstliche Lagunen angelegt, um die Borsäure der Soffioni fabrikmässig zu gewinnen. Die ersten Lagunen entstanden am Monte Cerboli im Cecinathale. Seit 1854 ist die Borsäuregewinnung in Mittelitalien dadurch vervollkommenet, dass Durval künstliche Soffioni anlegte, indem er Bohrlöcher in den borsäurehaltigen Grund niederbrachte.

Um die Borsäure zu gewinnen, stellt man über den natürlichen Zerklüftungen, aus welchen die Fumarolen entwickeln, oder den künstlichen Soffionis, mit Wasser angefüllte Behälter (künstliche Lagunen) her, in welche soviel als möglich Soffioni münden. Sobald das Wasser die erforderliche Menge von Borsäure aufgenommen hat, wird es in eine grosse gemauerte Cisterne abgelassen und von hier in die Abdampfpfannen. Zum Abdampfen der Borsäurelösung benutzt man die Wärme derjenigen Soffioni, welche wegen ungünstiger Lage sich nicht zur Anlegung von Lagunen eignen. In den Pfannen setzen sich noch verschiedene Unreinigkeiten, namentlich Eisen, ab. Sobald die Lösung ein spec. Gewicht von 1,07 bis 1,08 bei 80° zeigt, bringt man sie in Krystallgefässe, mit Blei ausgefütterte Krystallisirgefässe, in welchen sich die Borsäure krystallinisch abscheidet. Man reinigt die Borsäure durch Umkrystallisiren und Behandeln der Lösung mit Thierkohle. Ausser Toscana liefert die Insel Vulcano Borsäure in den Handel; Italien führte im J. 1892 513 t Borsäure aus.

Borsäure aus Boronatrocalcit. Boronatrocalcit wird gepulvert und mit Salzsäure zersetzt. Die Auflösung wird durch ein Rührwerk oder ein Rührgebläse unterstützt. Den erforderlichen Zusatz an Salzsäure ermittelt man bei jeder Post durch Versuche. Das Erwärmen wird durch direct einströmenden Dampf bewirkt. Die Lösung lässt sich längere Zeit zu neuen Lösungen verwenden, indem man nur so viel abkühlt, als nöthig ist, um die heisse Lösung auf einem durch Erfahrung bestimmten spec. Gewicht zu erhalten. Die Krystallisation der Borsäure geschieht in Krystallgefässen; die Säure wird durch Ausschleudern und Auswaschen gereinigt. An

¹⁾ J. 1889, 466; 1893, 441; 1894, 517; 1895, 483; 1897, 511; 1898, 408; 1899, 444.

Stelle der Salzsäure kann besonders für Stassfurtit Schwefelsäure verwendet werden. Die chemische Fabrik Bettenhausen will die Borsäuremineralien mit Kohlen aufschliessen (J. 1893).

Reine Borsäure wird durch Umkrystallisiren der raffinierten Säure aus Thon hergestellt. Als Krystallisirgefässe werden Steingutgefässe gewählt. Um die Borsäure in die grossblättrige Form überzuführen, wird eine nicht ganz gesättigte Lösung in vorgewärmte Thongefässe von etwa 150 l Inhalt eingefüllt. Diese Gefässe werden vorher mit einer genügend dicken Schicht schlechter Wärmeleiter umgeben, sie werden ferner mit passendem Deckel bedeckt und auch hier vor rascher Abkühlung geschützt. Nothwendig ist ausserdem, dass die Gefässe an einem gegen Erschütterungen geschützten Orte aufgestellt sind. Nach 8 bis 12 Tagen findet sich alsdann die Borsäure in der gewünschten Form auskrystallisirt.

Eigenschaften und Verwendung. Die gereinigte krystallisirte Borsäure, H_2BO_3 , verliert bis über 100° erhitzt einen Theil ihres Krystallwassers, ohne zu schmelzen, wobei Metaborsäure, HBO_2 , übergeht, während der Rest des Wassers erst in der Glühhitze beim Schmelzen ausgetrieben werden kann. Nach dem Erkalten erscheint die geschmolzene Borsäure (B_2O_3) als ein sprödes Glas. 1 Th. Borsäure löst sich in 25,6 Th. Wasser bei 15° und in 1 Th. bei 100° . Die Borsäure ist eine feuerbeständige Säure und treibt, mit schwefelsauren Salzen erhitzt, aus letzteren die Schwefelsäure aus. Mit Alkoholdämpfen und mit Hochdruckdämpfen verflüchtigt sie sich. — Die Borsäure wird hauptsächlich zur Fabrikation des Porzellan zum Glasiren gewisser Porzellanarten, zum Tränken der Dochte bei der Stearin- und Paraffinkerzenfabrikation verwendet. Ausserdem dient sie zur Darstellung von Flintglas und anderen optischen Edelsteinen. Seit d. J. 1859 benutzt man auch die Borsäure bei der Fabrikation des Smaragdgrün, Pannetier's Grün, Vert-Guignet (s. d.). Die fleischconservirenden Eigenschaften der Borsäure finden in den schwedischen Präparaten Aseptin und Anseptin Verwerthung.

Borax. Der Borax oder das borsäure Natrium, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, findet sich fast überall in der Natur in einigen Seen von Indien, China, Persien, auf Ceylon, namentlich in dem See Teschu-Lumbu in Gross-Tibet. Ausserdem kommt er (neben Tiza) an der Grenze der Salpeterfelder in Peru und Bolivien, im *Borax Lake* ¹⁾ und im *Pyre Lake* in Californien vor. Der durch Verdunstung durch die Sonnenwärme aus dem Wasser der Boraxseen herauskrystallisirte Borax wurde früher in grosser Menge unter dem Namen Tinkal, Tinkana, Swaga oder Pounxa in Europa eingeführt. — Der Boraxsee oder Clear Lake in Nevada wird der boraxhaltige Schlamm aus dem durch Baggern gewonnen, an der Sonne getrocknet und dann ausgelaugt. Er kam erst nach Europa unter dem Namen Nevada-Borax (vgl. J. 1877, 410; 1878, 395; 1892, 395).

Zur Reinigung des Tinkal und des Nevada-Borax wäscht man ihn mit Natronlauge, löst in siedendem Wasser, gibt auf 100 Th. des zu raffinirenden Salzes 1 Th. krystallisirtes Natriumcarbonat zu und filtrirt. Die Lösung wird durch Abdampfen bis zur Consistenz von 20° B. gebracht und krystallisiren gelassen. Oder man übergiesst denselben mit einer kleinen Menge kalten Wassers und setzt nach und nach unter Umrühren 1 Proc. Kalk hinzu. Nach einiger Zeit wird siedendes Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit durchgeseiht. Zu der Flüssigkeit setzt man 2 Proc. Chlorcalcium, seiht wieder durch, dampft die Flüssigkeit ab und lässt krystallisiren.

Seit dem J. 1818 begann in Frankreich die Fabrikation von Borax mittels Borsäure, wodurch sich der Preis des Borax um $\frac{3}{4}$ erniedrigte. Je nach dem Wassergehalt des krystallisirten Borax und seiner Krystallform unterscheidet man 1) den gewöhnlichen oder prismatischen Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 2) den octaëdrischen Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

1) Das Wasser des Boraxsees enthält im Liter 35,23 g feste Bestandtheile, davon 3,96 g Borax.

ur Fabrikation des prismatischen Borax löst man in einem mit Bleiblech aus-
 erten Bottich 1300 k krystallisirtes Natriumcarbonat in etwa 15 hl Wasser und erhitzt.
 Die Sodalösung siedet, wird die Borsäure in Mengen von etwa 5 k eingetragen. Neben
 Kohlensäure entwickeln sich auch kleine Mengen von Ammoncarbonat. Zur Sättigung der
 erten Menge Soda hat man gegen 1200 k roher Borsäure nothwendig. Die siedend gesättigte
 zeigt 21 bis 22° B. und hat eine Temperatur von 104°. Die geklärte Lauge gelangt in die
 isirgefässe. Nach 2 bis 3 Tagen ist die Krystallisation beendet. Der so erhaltene Borax
 in kleinen zerbröckelten Krystallen, welche zur Reinigung umkrystallisirt werden müssen.
 um den rohen Borax zu reinigen, löst man ihn in einem mit Blei ausgefütterten
 en Bottich, welcher durch eingeleitete Wasserdämpfe erhitzt wird. Man füllt
 ottich mit Wasser und hängt den zu reinigenden Borax in einem Drahtsiebe unter
 erfläche der Flüssigkeit. Auf je 100 Th. Borax setzt man 5 Th. krystallisirtes
 mcarbonat hinzu und fährt mit dem Auflösen neuer Mengen fort, bis die Lauge
 zeigt. Die Krystallisirgefässe werden mit der Lauge bis auf 3 cm vom Rande
 ellt und mit einem Deckel dicht verschlossen. Beim Erkalten entsteht durch
 chung der Wasserdämpfe auf der Oberfläche der Lauge eine geringe Wasser-
 e, wodurch der Entstehung kleiner Krystalle auf der Oberfläche vorgebeugt wird.
 he dies nicht, so würden diese Krystalle zu Boden fallen und sich daselbst zu
 llkrusten vereinigen. Nach Scheuer (J. 1892) sind folgende Vorsichtsmaass-
 zu beachten: 1. Der Borax krystallisirt am leichtesten und schönsten, wenn ein
 Sodaüberschuss vorhanden ist, etwa 5 Proc. Krystallsoda auf 100 Krystall-
 a. Fehlt es an Soda, so entstehen schwer krystallisirbare Laugen. 2. Ueber-
 er Sodaüberschuss eine gewisse Grenze, so krystallisirt das neutrale Borat aus
 $2 + 4\text{H}_2\text{O}$; wichtig bei Verarbeitung der Mutterlaugen. 3. Wird eine be-
 e Concentration der heissen Laugen überschritten (24 bis 28° Bé. bei reinen
 a), so krystallisirt octaëdrischer Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$) aus, welcher nur die
 Krystallwasser enthält wie der prismatische Borax. Dies ist namentlich wieder
 arbeitung der Mutterlaugen zu beachten. 4. Die handelsüblichen Krystalle
 nur erhalten werden durch sehr langsame Abkühlung der heissen Laugen von
 er Zusammensetzung, in grösseren Krystallisirgefässen von mindestens 5 cbm Inhalt.
 ie Krystallisation erfordert je nach der Temperatur der äusseren Luft 16 bis 18 Tage.
 eser Zeit hat die Lauge immer noch eine Temperatur von 27 bis 28°; bei weiterem Ab-
 würden auch fremde Stoffe mit dem Borax sich abscheiden. Die Mutterlauge wird dann
 st schnell von den Krystallen abgezogen und in flache Krystallisirgefässe gegeben, wo
 h kleine Krystalle bilden. Die grossen Boraxkrystalle werden mit Hilfe eines Schwammes
 anhängenden Mutterlauge befreit; darauf wird das Krystallisirgefäss schnell wieder mit
 eckel bedeckt, sonst würden die Krystalle zu schnell abkühlen und Sprünge und Zer-
 en erhalten. Nach einigen Stunden bricht man die Krystalle aus dem Gefäss heraus.
 stalle werden getrocknet und nach dem Sortiren verpackt.

orax aus Boronatrocalcit. In neuerer Zeit stellt man Borax aus dem
 en Calciumborat oder Calciumnatriumborat (Tiza, Boronatrocalcit, Ulexit,
 andit), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{CaB}_4\text{O}_7 + 18\text{H}_2\text{O}$, oder nach neueren Versuchen (J. 1887,
 $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dar, welches in grosser Menge besonders aus dem Norden
 (Maricunga und Ascotan) über Hamburg nach Deutschland kommt (J. 1888,
 Nachfolgende Analysen zeigen die verschiedene Zusammensetzung des Minerals:

	Ascotan	Maricunga
Wasser	19,86	16,14
Sand	4,95	5,35
Schwefelsäure	0,82	0,28
Chlor	9,64	12,93
Eisenoxyd und Thonerde	0,24	0,55
Kalk	12,34	16,38
Magnesia	0,37	10,19
Natron	15,91	0,85
Borsäure	38,04	39,63
		21,02 Proc.

Von Pandermit, wesentlich $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, finden sich grosse I Kleinasion.

Der in Deutschland verbrauchte Borax wird grösstentheils aus Boronat Hamburg Fabriken hergestellt. Nach Witting (J. 1888) wird die Koch gemahlenen Borkalkes mit calcinirter Soda in grossen Kesseln, welche mit einem Rührwerk versehen sind, bei directer Dampfeinströmung vorgenommen. 25 werden mit der 4- bis 5fachen Menge Wasser angerührt und, wenn der Brei ins geräth, die Soda allmählich zugefügt. Es muss als Regel gelten, so viel Soda zuz dass ein mässiger Ueberschuss vorhanden ist; noch besser thut man, gleiche calcinirter Soda und Natriumbicarbonat zu nehmen, da die Kochung dann sch 3 bis 4 Stunden beendet ist. — Nach Nagel (J. 1899) wird der Borocalcit in mühlen zu einem feinen Mehl gemahlen und 1500 k davon mit der vierfachen Wasser in einem Kessel durch directen Dampf erhitzt. Man fügt nun 800 k Bi und 200 k Natriumcarbonat hinzu und setzt das Kochen 3 Stunden hindurch fo Masse wird nun durch grosse Filterpressen, welche mit einer Auslaagevorrichtu sehen sind, durchgezogen.

Die Laugen werden in eisernen, viereckigen Kasten von etwa 10 bis 15 b in einem kühlen Raume der Krystallisation überlassen. Die gewonnenen müssen durchschnittlich eine Concentration von 30 bis 35° B. oder darüber Rohborax ist nach 3 bis 4 Tagen in dicken Krusten an den Wandungen auskryst auch auf dem Boden als Krystallgruss abgelagert. Der durchschnittliche Geh Rohborax an reinem Natriumbiborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$) ist etwa 40 bis 50 der Rest besteht aus etwa 40 Proc. Natriumsulfat und 10 Proc. Chlornatrium Laugen können mehrere Male nach einander zu den Kochungen verwandt werden sie aber zu concentrirt, so thut man besser, sie einzudampfen. Die erste Abdampfung erhaltene Krystallisation enthält noch genügend Borax, um dem er Rohborax zur weiteren Verarbeitung zugeführt zu werden. Die nun etwa 1 Borax haltenden weiteren Krystallisationen werden in einer weiter unten beschr Weise behandelt, um den Borax nach Möglichkeit zu gewinnen.

Um den erhaltenen Rohborax, 40 bis 50 Proc. Borax durchschnittlich in die reine Handelswaare überzuführen, nimmt man die Feinkrystallisation Als Krystallisationsbottiche werden möglichst grosse, viereckige, eiserne Kasten gewöhnlich 8 bis 10 cbm fassend. Dieselben sind mit einer Holzwand und ausserdem der Raum zwischen Bottich und Holzwand mit schlechten Wärme als Asche, Heu oder Sägemehl gut ausgefüllt. Dies geschieht, um eine m langsame und vor Temperatureinflüssen möglichst geschützte Krystallisation einz und durchzuführen, da nur durch peinlichste Vermeidung einer unregelm Erkaltung Krystalle von der nöthigen Härte und Grösse erzielt werden. Die lösung des Rohborax nimmt man in soviel Wasser vor, dass eine kochende Lauge von 30° B. bei Verwendung reinen Wassers zur Lösung erhalten wird. kann die sog. Feinlauge mehrere Male zum Auflösen neuer Mengen von Ro verwenden und muss dann natürlich, je nach der eintretenden Anreicherung Natriumsulfat und Chlornatrium die Lauge hochgradiger anstellen. Aus zu trirten heissen Laugen krystallisirt bei noch sehr hoher Temperatur octaëd Borax aus, der nur 5 Mol. Krystallwasser enthält, was einem bedeutenden Verh Borax-Ausbeute gleichkommt, da der prismatische Borax (die Handelswaar $10\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt. — Scheuer (J. 1892) empfiehlt den Rohborax durch g Krystallisation und raschere Abkühlung der Laugen in ein feines Pulver überzu

Um das Eisen und Spuren organischer Stoffe zu beseitigen, bedient man s unterchlorigsauren Natriums. Chlorkalk wird mit Natriumcarbonatlösung bel

von der Lauge so lange zugesetzt, bis die Boraxlauge wasserhell ist und keine Reaction mit Ferrocyankalium mehr gibt. Die heisse Lauge wird nun nach den Krystallisationsbottichen geschickt; man muss sorgen, dass die Bottiche möglichst ganz leer sind und recht gut zugedeckt werden, da sonst zu schnelle Abkühlung eintreten würde.

Nach 10 bis 14 Tagen, je nach Jahreszeit und Witterung, ist die Temperatur auf 30° gesunken und ist nun die Boraxkrystallisation beendet. Bei 33° beginnt auch Natriumsulfat zu krystallisiren und muss daher bei dieser Temperatur die Lauge abgelaufen werden.

Der an den Wandungen bei gut verlaufener Krystallisation in einer Stärke bis 1 cm und darüber angesetzte Borax wird mit reinem Wasser abgebraust, oder mit einem Schwammes abgewaschen, um anhängende Tropfen von Mutterlauge sorgfältig und vollständig zu entfernen. Man kann durch Anschlagen mit einem Hammer die Krusten mit Leichtigkeit losbrechen. In einer Trockenkammer in Körben bei einer Temperatur von 30° trocknet der Borax in 24 Stunden vollständig ab und wird durch Putzen von den an der Unterseite vorkommenden Schmutztheilchen befreit. Durch Verlesen von kleinen, nicht ausgebildeten Krystallen und Gruss gesondert. Er wird in mit blauem Papier ausgeschlagenen Fässern von 3 bis 4 hk Inhalt in den Handel.

Ein wichtiger Punkt der ganzen Fabrikation ist auch die zweckmässige Aufarbeitung der Laugen, welche die Roh- und Feinkrystallisationen liefern. Da die Laugen nicht zu oft in Kochungen benutzt werden dürfen, weil sie sich zu sehr mit Natriumsulfat und Chloriden anreichern, so müssen grosse Abdampfpfannen aufgestellt werden, um die anlangenden Laugen zu bewältigen. Im Winter schickt man die stark eingedampften Laugen in Krystallirräume, welche im Freien aufgestellt sind; das Glaubersalz krystallisirt dann in grossen Mengen aus. Im Sommer aber sind die Laugen sehr unbequem. Selbst sehr stark eingedampfte Laugen können tagelang ohne zu krystallisiren stehen und spotten auch all der Kunstgriffe, die angewandt werden und sich oft bewähren, um die Krystallisation zu verhindern. Man muss dann das Natriumsulfat und Kochsalz aussieden, was aber immerhin im Gefolge hat, da das in harten Krusten an den Wandungen der Abdampfpfannen festsetzende Salz etwa 3 Proc. Borax enthält, der für die Fabrikation verloren ist.

Man kann aus dem auskrystallisirten Natriumsulfat, zu dem sich auch die aus der Rohboraxkrystallisation stammende Endkrystallisation von schliesslich nur 10 Proc. Borax haltendem Sulfat abtrennen, den Borax zu gewinnen, erwärmt man das Sulfat ganz gelinde unter Umrühren und Abdampfen, bis es in seinem Krystallwasser geschmolzen ist. Man lässt nun das eingedampfte Sulfat ab und erhält den ungelöst gebliebenen Borax in harten Stücken zurück, die für die Feinkrystallisation wandern können.

Für Darstellung von Borax oder Borsäure werden nach Schuster & Wilke (J. 1897) die Borkalke, Boronatrocalcit, Colemanit, Pandemit o. dgl. feinst gepulvert und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt. Alsdann fügt man, am besten bei 100°, je nachdem man Borsäure allein oder Borax allein oder ein Gemisch aus beiden erzielen will, Flusssäure allein oder Natriumfluorid oder kohlensaures Natron und Flusssäure in berechneten Mengen zu. Die Reaction verläuft schnell und vollkommen. Das gebildete Fluorcalcium sitzt leicht ab und die übrige Borsäure des Minerals enthaltende überstehende Flüssigkeit liefert nach ihrer Concentration tadelfreie Krystalle von sehr reinem Borax bez. Borsäure. — Rickmann (J. 1898) empfiehlt Mineralien mit Siliciumfluorid zersetzen.

Der prismatische Borax bildet fast farblose und durchsichtige Krystalle von 1,75 spec. Gew., welche sich in 12 Th. kaltem und 2 Th. siedendem Wasser zu einer schwach alkalischen Flüssigkeit auflösen. An der Luft verwittern die Krystalle nur oberflächlich.

Octaëdrischer Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Man löst prismatischen Borax in heissem Wasser, bis die siedende Lösung 30° B. (= 1,260 Vol.-Gew.) zeigt und lässt die Flüssigkeit einer langsamen und regelmässigen Abkühlung. Wenn die Temperatur bis auf 70° gesunken ist, fangen die octaëdrischen Krystalle an sich zu bilden und dies dauert fort, bis die Temperatur nur noch 56° beträgt. Von dieser Zeit an fallen die Mutterlauge nur noch prismatische Krystalle.

Der octaëdrische Borax kommt im französischen Handel unter dem Namen calcinirter Juwelierborax, Rindenborax u. s. w. vor. Der prismatische Borax zerspringt schon bei

einem Temperaturwechsel, der 15° beträgt, der octaëdrische aber behält unter gleichen Umständen seinen Zusammenhang. Während der gewöhnliche Borax im Wasser sowohl in feuchter Luft durchsichtig bleibt und in trockener Luft an der Oberfläche verwittert, verwittern die Krystalle des octaëdrischen Borax, dem Wasser und der feuchten Luft ausgesetzt, undurchsichtig, wobei sie nach und nach 5 Mol. Wasser aufnehmen und in den prismatischen Borax übergehen.

Anwendung des Borax. Borax dient zur Glasur der feineren Fayence und Thonwaaren, auch zuweilen als Zusatz zur Masse gewisser Thonarten. Borax bildet mit Schellack (in dem Verhältniss von 1 Th. Borax auf 5 Th. Harz) einen in Wasser löslichen Firnis, welcher in der Hutfabrikation zum Steifen der Filzhüte Anwendung findet. Borax dient ferner zur Bereitung des Glanzstärkepräparates (zum Steifen und Glänzen der Wäsche). Zink- und Natriumborat findet als Siccativ in der Firnissbereitung Anwendung.

Aluminiumverbindungen.

Alaun, besonders der Kaliumalaun, $\text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, findet sich als Auswitterung auf Alaunschiefer, meist als Federalaun (Federsalz, Haarsalz, Keramit) vorzugsweise in vulkanischen Gegenden, zumal in den Solfataren, in schwefelkieshaltigen Lagerstätten u. s. w. Natürlicher Alaun hat keine technische Bedeutung, da aller Alaun des Handels künstlich dargestellt ist.

Zur fabrikmässigen Darstellung des Alauns, des Aluminiumsulfates und des Natriumaluminats dienen besonders Alaunstein, Alaunschiefer und Bauxit.

Alaunstein oder **Alunit** ist das Product der Einwirkung von schwefelsauren Dämpfen auf Gebirgsarten, welche reich an Feldspath (Feldspathlava) sind. Tolfa bei Civita-Vecchia, Montioni bei Massa maritima, Munkács in Ungarn. Der Alaunstein besteht aus Kaliumaluminiumsulfat und Aluminiumhydroxyd: $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Al}_2(\text{OH})_6$.

Alaunstein verliert schon bei angehender Rothglühhitze sein Wasser und geht in eine Verbindung über, aus welcher das Wasser Alaun auszieht, während an dem gebrannten Alaunstein Wasser nicht einwirkt. Zu Tolfa wird das Mineral in Stücke zerschlagen und geröstet, der geröstete Stein wird in gemauerten Bühnen, die in gemauerten Gräben umgeben sind, in mässig hohen Haufen ausgeschüttet und mit Wasser begossen. Der geröstete Alaunstein zerfällt dadurch zu einem blässröthlichen Brei, welcher nun mit heissem Wasser ausgelaugt wird, worauf die klare Lauge zur Krystallisation versotten wird.

C. Schwarz hat römischen Alunit folgender Zusammensetzung

Kieselsäure	13,4 Proc.
Thonerde	35,5
Kali	12,5
Schwefelsäure	30,0
Eisenoxyd	0,05
Wasser	8,5

bei verschiedenen Temperaturen geglüht und mit Schwefelsäure verschiedener Concentration behandelt.

Temperatur	Spec. Gew. der Säure	1,842	1,711	1,530	1,2
	Gelöst				
200°	Al_2O_3	23,41	30,43	17,85	1,0
	K_2O	8,99	12,28	7,75	5,0
300°	Al_2O_3	26,31	27,74	11,56	15,0
	K_2O	10,85	11,17	7,07	7,0
400°	Al_2O_3	25,49	26,40	30,00	21,0
	K_2O	7,24	9,93	8,57	4,0
500°	Al_2O_3	31,44	28,83	35,45	35,0
	K_2O	12,34	10,61	12,46	12,0

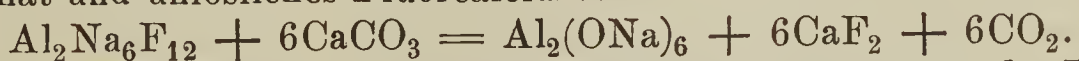
Darnach ist es am vortheilhaftesten bei 500° zu rösten und mit Schwefelsäure von 1,530 bis spec. Gew. auszuziehen (J. 1885, 304; 1886, 339).

Der römische Alaun hat die Eigenthümlichkeit, beim Erkalten der Lösung erst in Flocken und dann in Würfeln zu krystallisiren; man nennt ihn deshalb auch cubischen Alaun. Wenn man letzteren in Wasser löst und die Lösung bei 100° erhitzt, so setzt sich der Alaun ab und die darüber stehende Flüssigkeit gibt beim Abdampfen octaëdrischen Alaun. Lässt man aber die Flüssigkeit über dem Niederschlage stehen, so löst sich der letztere beim Erkalten wieder auf und die Lösung gibt beim Krystallisiren wieder cubischen Alaun. Man kann gewöhnlichen Alaun in cubischen umwandeln, wenn man die Lösung des ersteren mit Oxaldehyd digerirt und die Lösung nur auf 40° erwärmt. Die fleischrothe Farbe des römischen, ebenso die des neapolitanischen Alauns rührt von etwas mechanisch eingeschlossenem Eisenoxyd her.

Alaunschiefer ist ein von Schwefelkies durchdrungener, durch Kohle stark verunreinigter Thonschiefer oder Schieferthon; er kommt vor in Oberbayern, in den Bergbezirken Düsseldorf und Trier, Sachsen, Böhmen, am Harze, bei Lüttich u. s. v. Alaunerde, ein mit Bitumen und Schwefelkies gemengter Thon, findet sich in der Eifel, bei Gleissen, Schermeisel, in der Oberlausitz bei Muskau, bei Neuwied u. s. v. Ob diese Erze einem Röstprocess unterworfen werden müssen, oder ob Verwittern derselben ausreicht, hängt von der Beschaffenheit der einzelnen Erze ab. Bei der Verwitterung wird der Schwefelkies in Eisenvitriol und Schwefelwasserstoff verwandelt; letztere bildet Aluminiumsulfat. Durch das Rösten bildet das Eisensulfat Monosulfuret und Schwefligsäure, welche zersetzend auf den Thon einwirkt und Aluminiumsulfid und -sulfat bildet. Eisenmonosulfuret geht in Eisenvitriol, dann in Eisensulfat über, wobei Schwefelsäure frei wird, die einen neuen Antheil Thon zersetzt. Wenn die Erze sogleich nach der Röstung verarbeitet, so geben sie etwa um $\frac{1}{6}$ mehr Aluminiumsulfat, als solche, welche nach der Röstung etwa noch ein Jahr der Verwitterung ausgesetzt werden. Die durch Auslaugen gewonnene rohe Lauge wird in bleiernen Gefäßen concentrirt. Da gewöhnlich viel Eisenvitriol in der rohen Lauge enthalten ist, sind viele Alaunwerke zugleich Vitriolwerke. Ist die Menge des Eisenvitriols in der rohen Lauge zu gering, als dass sich eine Verarbeitung derselben auf Vitriol verlohnt, so dampft man die Rohlauge ab, bis sie ein spec. Gewicht von 1,40 zeigt; es fällt sich dann basisches Ferrisulfat aus und die Lauge wird rothgelb. Sie wird in Bleikästen abgelassen, damit sie sich klärt, dann in die Präcipitirkästen (Rüttel- oder Schmelzkästen), um dort gefällt zu werden. Die Fällung der Gut- oder Garlauge oder des Alaunmehls geschieht durch Zusatz eines Kaliumsalzes oder Ammonsalzes. Der Alaun scheidet als feines krystallinisches Pulver, als Alaunmehl aus, welches von der hängenden Mutterlauge durch Waschen befreit werden kann. 100 Th. Aluminiumsulfat bedürfen zur Fällung 43,5 Th. Chlorkalium, 50,9 Th. Kaliumsulfat oder 47,8 Th. Ammonsulfat. Der Rohalaun wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Zur Darstellung von Alaun aus Thon glüht man den Thon bei Zutritt der Luft und zersetzt ihn mit Schwefelsäure von 50° B. (= 1,52 spec. Gew.), die vorher in einer Bleipfanne zum Sieden erhitzt worden ist. Die erhaltene Masse laugt man aus, lässt die Lösung abkühlen, kocht sie nach dem Klären mit Kaliumbisulfat und überlässt in bleiernen Pfannen der freien Krystallisation.

Alaun aus Kryolith. Man erhitzt ein Gemenge von Kryolith mit Calciumcarbonat. Es bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure im Wasser lösliches Natriumaluminat und unlösliches Fluorcalcium:



Man laugt das Natriumaluminat mit Wasser aus und leitet in die Lösung die bei vorhergehenden Schmelze entwichene Kohlensäure, welche unter Bildung von Natriumcarbonat Aluminiumhydrat ausscheidet. Soll letzteres nicht erdig niederfallen, so leitet man nicht mit Kohlensäure, sondern mit Natriumbicarbonat. Die geklärte Soda- oder Natronlauge giesst man ab und versiedet sie auf Soda, während die ausgewaschene Thonerde

in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Diese Lösung wird entweder zur Darstellung von Alaun mit einem Kalisalz versetzt oder für sich abgedampft und das entstehende feste Salz unter dem Namen concentrirter Alaun oder Sulfat verwendet. (J. 1890, 457.)

Alaun aus Bauxit. Im südlichen Frankreich bei *Argile de Beaux*, in Irland, bei Belfast in Irland, in Steiermark, in Krain (in der Wochein, weshalb Bauxit auch Wocheinit genannt wird) und am Senegal finden sich grosse Mengen wesentlich eisenoxydhaltiges Thonerdehydrat (J. 1885, 306; 1890, 551). Man stellt den Bauxit durch Erhitzen mit Natriumcarbonat oder mit einem Gemenge von Natriumsulfat mit Kohle auf. Durch Auslaugen erhält man eine Lösung von Natriumaluminat aus welcher Thonerde, Alaun (oder Aluminiumsulfat) und Soda oder Aetznatron dargestellt wird.

Kaliumalaun krystallisirt leicht in regulären Octaëdern, verliert bei 60° 9 Mol. Wasser und schmilzt bei 92° in seinem Krystallwasser. Nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, verliert er unter starkem Aufblähen sein Wasser und geht in gebrannten Alaun (*Alumen ustum*) über. Durch Glühen mit Kohle bildet der Kaliumalaun eine pyrophorische Masse.

	100 Th. Wasser von	0° lösen	Kalialaun 3,9 Th.	Ammonalaun 5,22 Th.
100 "	" "	20° "	15,8 "	13,66 "
100 "	" "	100° "	360,0 "	421,90 "

Diese Lösung schmeckt süsslich zusammenziehend und reagirt sauer; in Folge dieser Reaction entwickelt Alaun mit Kochsalz erhitzt Salzsäure und zerstört concentrirte Alaulösungen die blaue Farbe vieler (aber nicht aller) Ultramarinsorten.

Ammonalaun wird häufiger hergestellt als Kaliumalaun. Beim starken Erhitzen des Ammonalauns entweicht Ammonsulfat, Wasser und Schwefelsäure, während fast reine Thonerde zurückbleibt.

Der neutrale oder cubische Alaun, Würfelalaun, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, wird dargestellt, indem man dem Alaun durch Zusatz von Kalium- oder Natriumcarbonat Schwefelsäure zusetzt, bis Thonerde sich auszuschcheiden beginnt, oder Alaunlösung mit Thonerdehydrat digerirt. Man stellt ihn ferner durch Kochen von 12 Th. Alaun und 1 Th. gelöschtem Kalk in Wasser dar. Die Flüssigkeit liefert beim Erkalten Würfel, welche zu gewissen Anwendungen in der Färberei und Zeugdruckerei vor dem gewöhnlichen Alaun den Vorzug verdienen, weil sie durch keine Reaction die Farben zu verändern im Stande sind. Ammonalaun gibt, auf ähnliche Weise dargestellt, ebenfalls einen neutralen Ammonalaun.

Zur Darstellung von Natronalaun, $Al_2Na_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$, erwärmt man eine Lösung von Aluminiumsulfat auf 50 bis 60°, welche im Liter etwa 675 g Aluminiumsulfat enthält. Man bringt man in kleinen Stücken ungefähr 146 g auf 1 l Lösung von wasserfreiem Natriumsulfat hinzu. Ist die Lösung des Natriumsulfats erreicht, so hat die Lösung bei dieser Temperatur von 50 bis 60° ungefähr eine Dichte von 1,35 erhalten. Man füllt die Lösung in die Krystallisationsgefässe ein, wo die Krystalle nach Verlauf einiger Tage in Folge Abkühlung der Lösung anschliessen. Darauf werden sie gewaschen und getrocknet. (J. 1890, 549; 1891, 452.)

Alaun findet wegen der grossen Verwandtschaft der Thonerde zu den Gespinnstoffen und den Farbstoffen Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei (s. d.). Auf der Färberei wird das Thonerdehydrat, mit den Farbstoffen Verbindungen einzugehen, beruht die Anwendung des Alauns zur Darstellung der Lackfarben. Alaun dient ferner als Läutemittel beim Ausschmelzen des Talges, zum Härten des Gypses, zum Unlöslichmachen des Leinwands in der Handpapierfabrikation und in der Papierfabrikation. In der Weiss- oder Alaunengharberei macht eine Lösung von Alaun und Kochsalz die geschwellten Häute weissgar. Neuerdings wird statt Alaun sehr oft Thonerdesulfat verwendet.

Aluminiumsulfat, schwefelsaure Thonerde, bildet meist viereckige Krystalle von weisser Farbe, es löst sich leicht in Wasser. Im reinen Zustande hat es die Formel $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$. Dasselbe wird besonders aus Bauxit dargestellt, wie für Alaun.

leben. In einer Fabrik, welche täglich 5 t Thonerdesulfat herstellte, wurde z. B. Turisch (J. 1894) der feingemahlene Bauxit mit so viel Soda gemischt, dass auf Al_2O_3 etwa 1,2 Na_2O kommen, dann in einem Flammofen auf Weissglut erhitzt. Auslaugung sehr rasch erfolgen muss, wird die Schmelze gemahlen und in heisses oder schwache Natronlauge geschüttet. Hierzu dient ein Holzbottich mit sehr umgehenden Rührwerken, in welchen 7 hl Wasser durch directen Dampf nahe bis Sieden erhitzt werden. Dann schüttet man etwa 270 k des gemahlenden Röstguts in den Bottich und lässt nach 5, höchstens 10 Minuten schnellen Rührens die Lauge abfliessen, welche heiss gemessen, 35° B. stark sein muss. Schwächere Laugen müssen vermieden werden, weil aus ihnen die Thonerde leicht in schleimiger Form ausfällt; dagegen darf die Lauge stärker als 35° B. sein. Man erreicht aber selten mehr als 36° B. Die Aluminatlauge soll im Liter mindestens enthalten: 170 g Al_2O_3 und 182 g Na_2O oder Moleculverhältniss 1:1,78. In 24 Stunden machte man 6 bis 8 solcher Operationen. Die heisse Aluminatlauge floss aus dem hochstehenden Lösebottich mit natürlichem Dampf sofort in eine Filterpresse, um sie von dem unlöslichen Rückstande zu trennen. Diese Filtration muss rasch geschehen. Die Kuchen des Rückstandes müssen die Zwischenräume der Filterpresse ausfüllen, und beim Oeffnen der Presse von ihnen herausfallen. Der Rückstand sieht dunkelroth oder hell aus, je nachdem er mehr oder weniger Fe_2O_3 enthält. Derselbe enthielt, bei 100° getrocknet, 4,3 bis 7,4 Proc.

Die klare Aluminatlauge mit etwa 174 g Al_2O_3 und 188 g Na_2O im Liter floss nach Bedarf in den Carbonator, einen etwa 3 m hohen Cylinder von etwa 1 m Durchmesser, in welchem sie durch directen Dampf auf eine Temperatur von 50 bis 90° erhitzt wurde. Sowie die Temperatur 50° erreicht hatte, wurde Kohlensäuregas hineingepumpt, um die Thonerde auszufällen. Das Thonerdehydrat fällt nur dann in der richtigen, körnigen Form aus, wenn die Lauge, heiss gemessen, mindestens 35° B. zeigt. Dann fallen auch die meisten fremden Bestandtheile, wie SiO_2 und Fe_2O_3 , grösstentheils in die Mutterlauge gelöst, so dass man eine möglichst reine Thonerde erhält. Für je 100 k Sulfat verbrauchte man durchschnittlich 155,75 k CO_2 . Da 1000 k Sulfat etwa 100 k Al_2O_3 enthalten, diese Menge in der Lauge aber bei dem Mol.-Verhältniss 1:1,78 mit 155 k Na_2O verbunden war, welche 110 k CO_2 erforderten, so verbrauchte man 1,6 Proc. CO_2 mehr als theoretisch erforderlich war, um alles Na_2O in Na_2CO_3 zu überführen.

Die heiss gefällte Thonerde muss körnig und rein weiss sein; sie wurde in Filtern von der Sodalauge getrennt, und nur ganz wenig gewaschen. Die abfliessende Mutterlauge hatte mit dem Waschwasser vermischt 28 bis 29° B. Sie wurde in einer offenen Pfanne über oder neben dem Bauxit-Ofen durch die aus demselben abziehenden Gase eingedampft, um Sodakrystalle zu gewinnen. Man gewann auf diese Weise etwa 25 bis 26 hk Sodakrystalle als Nebenproduct.

Das Thonerdehydrat enthielt im frischen Zustande:

Al_2O_3	40	Proc.
Na_2CO_3	2	"
H_2O	58	"
Fe_2O_3	0,035	"

Die Auflösung des Thonerdehydrats in Schwefelsäure geschah in einem kupfernen Kessel, etwa 1,5 bis 2 m Durchmesser; derselbe wurde von aussen durch einen Dampfheizer erhitzt. Man wendet zur Auflösung möglichst eisenfreie Schwefelsäure, also die aus den hinteren Kammern, an, welche auf 66° B. concentrirt worden ist. Während dieselbe in dem kupfernen Kessel auf nahe 100° erwärmt wird, trägt man schüffelweise das Thonerdehydrat ein, so lange sich noch davon lösen will. Man erkennt den Sättigungspunkt sehr scharf an dem Aussehen der Oberfläche der Flüssigkeit,

welche nicht mehr aufschäumt, sowie die Sättigung eingetreten ist. Alsdann lässt die Lösung von schwefelsaurer Thonerde in ganz flache Kühlpfannen, welche r ausgeschlagen sind, abfliessen. Die Masse fing sehr bald an zu erstarren. M hinderte das Entstehen zu grosser Klumpen durch fortwährendes Umrühren und mit Holzspaten und erhielt das Sulfat in unregelmässigen Brocken von halber grösse und von schneeweisser Farbe. Dasselbe wurde sogleich in Fässer ver Man rechnet, dass die fertige schwefelsaure Thonerde $\frac{1}{7}$ ihres Gewichtes Al_2O_3 (Alaun nur $\frac{1}{9}$), und dass man zur Herstellung von 100 k schwefelsaurer Th 40 k 66grädige Schwefelsäure verbraucht. Die nach diesem Verfahren fa schwefelsaure Thonerde enthält immer zwischen 14,3 und 14,5 Proc. Al_2O_3 . - normale Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$, erstarrt mit etwa $20\text{H}_2\text{O}$ zu ein weissen, schwach durchscheinenden Masse, welche sich mit dem Messer schneiden

Die so fabricirte schwefelsaure Thonerde hatte folgende Zusammensetzung :

Al_2O_3	14,50 Proc.	} = 48,2 Proc. $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$
SO_3	33,70 "	
Na_2SO_4	0,60 "	
Fe_2O_3	0,02 "	
Unlösliches	0,50 "	
H_2O	50,68 "	

Während einer Woche verbrauchte man 12 280 k Bauxit und 9766 k Soda. Hieraus man mit Aufwand von 13 192 k Schwefelsäure von 66° B. und 15 290 k Kohlen 29 551 l weisse und 575 k zweite Sorte, im Ganzen 30 126 k schwefelsaure Thonerde, und 10 Krystallsoda als Nebenproduct. Zur Erzeugung von 100 k schwefelsaurer Thonerde verbr man in drei verschiedenen Monaten :

Bauxit	30,8 k	29,2 k	31 k
66grädige Schwefelsäure	40,7 "	39,1 "	41 "
Steinkohle	81,7 "	72,9 "	81 "
Soda (90 Proc. Na_2CO_3)	3,33 "	4,32 "	3,5 "
Dampf	—	—	0,72 Mk.
Reparaturen	—	—	0,20 "
Arbeitslöhne	1,60 Mk.	1,21 Mk.	1,50 "
100 Bauxit ergaben schwefelsaure Thonerde		324 k	342 k	322 k

Man nahm an, dass man zu 100 k schwefelsaurer Thonerde in Ganzen 90 k Kohle brauchte (als Brennkohle und zu Dampfkraft). In dieser Aufstellung ist unter Sodaverb nur der Verlust gemeint, oder die Differenz zwischen der Menge der aufgewendeten Soda der in Form von Sodakrystallen wiedergewonnenen Soda. Gewöhnlich rechnete man auf trockenes Al_2O_3 einen Verlust von 21,9 k Na_2CO_3 oder auf 100 k fertige schwefelsaure Th einen solchen von 3 k Na_2CO_3 . — Aus dem Bauxit brachte man während dieser drei Monate Al_2O_3 : 46,6, 49,2 und 46,4 Proc. seines Gewichtes aus. Man verarbeitete vorzugsweise r Bauxit, aus welchem man 50 Proc. seines Gewichtes Al_2O_3 gewann, doch suchte man auch billigeren gelben Bauxit zu verwenden.

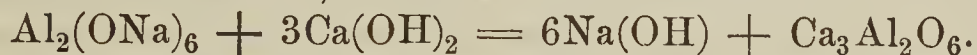
Zur Herstellung von eisenfreiem Aluminiumsulfat werden Augé in einen mit Blei ausgekleideten Behälter von etwa 8 cbm 1600 k Kam schwefelsäure von ungefähr 50° B. gegossen und etwa 1 hl Wasser zugesetzt. Säure wird mit Hilfe eines freien Dampfstromes auf 90° erhitzt, dann schüttet 7 hk fein gemahlenen Bauxit hinzu und rührt einige Minuten um. Nach einiger steigt das Gemenge bis zum Rande des Behälters; endlich nimmt es allmählich ursprüngliches Volumen wieder an und von da ab muss es 5 Stunden lang im Beh bleiben. Hierauf wird die Masse mit Wasser versetzt und das gelöste Sulfat in e Absatzbehälter gebracht. Wenn nicht alles in dem Bauxit enthaltene Eisen in F von Oxyd vorhanden war, so muss man während der Behandlung ein oxydirend Mittel, wie z. B. Salpetersäure, zusetzen, damit alles als Oxydul vorhandene Eisen Oxyd umgewandelt werde. Es werden dann 85 k Bauxit zugeschüttet und ein Kali

ben. Die Menge des Zuschlages richtet sich nach der zu fällenden Eisenmenge, bei einem Gehalt des Bauxits von 4 bis 5 Proc. Eisenoxyd 50 bis 60 k Alaun genommen werden. Die Lösung wird heftig umgerührt und das Ganze alsdann der Ruhe überlassen. Das Eisen scheidet sich langsam aus; nach 25 Tagen lässt sich keine Spur mehr nachweisen (J. 1891).

Natriumaluminat (Thonerde-Natron), aus Kryolith (S. 629) oder Bauxit herzubereiten, bietet eine geeignete Form, in welcher die Thonerde in der Färberei und dem Druck auf der Faser niedergeschlagen werden kann. Bauxit wird im gepulverten Zustand mit Natronlauge gekocht, wodurch sich eine Lösung von Natriumaluminat bildet, oder es wird eine Mischung des Minerals mit Soda in einem Flammofen erhitzt. Man kann auch Bauxit und Kohle mit so viel Natriumsulfat geschmolzen, dass alles Eisen als Schwefeleisen gebunden werden kann, der Schmelze wird soviel Natriumhydrat oder Hydrat zugefügt, dass wenigstens ein Theil des normalen Aluminats sich bei der folgenden Auslaugung in das Aluminat $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{O}_9$ umsetzt. Die Auslaugung unter Druck bei 140 bis 150° bewirkt, so dass sofort eine concentrirte Lösung erhalten wird (J. 1890). Die durch Auslaugen der Schmelze gewonnene Flüssigkeit wird nach dem Klären zur Trockne abgedampft. Das Product ist ein weisses Pulver, welches beim Stich ins Grünlichgelbe.

Aluminiumacetat, essigsäure Thonerde, $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$, wird durch Zersetzung von Aluminiumsulfat mit Bleiacetat, Baryum- oder Calciumacetat erhalten; die von dem Sulfat abfiltrirte Flüssigkeit kann bei gelinder Wärme zu Trockne verdunstet werden. Man verwendet das Aluminiumacetat als Beize in der Baumwollfärberei und Druckerei, sowie zum Wasserdichtmachen von Wollgeweben; als reine Lösung ist es ein geschätztes Heilmittel.

Thonerdehydrat, Aluminiumhydrat, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, erhält man, indem man zu einer Aluminatlösung Kalkbrei zusetzt, wobei unlösliches Calciumaluminat sich abscheidet:



Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Lösung mit einer neuen Menge von Calciumaluminat zersetzt, wobei Thonerdehydrat sich abscheidet, welches ausgewaschen und getrocknet wird:



Man erhält das Thonerdehydrat auch durch Fällen einer Lösung von Natriumaluminat mit Kohlensäure, mit Natriumbicarbonat, mit Salmiak oder mit Thonerdehydrat (J. 1888, 512). Kieselsäurefreie Thonerde erhält Kunheim (J. 1893) durch Zersetzen von Phosphorsäure.

In den übrigen Thonerdesalzen finden technische Anwendung das Aluminiumthioacetat (nach E. Kopp zum Beizen von Baumwollzeugen), ferner das Aluminiumhypochlorid unter dem Namen Wilson's Bleichflüssigkeit zum Bleichen, das Aluminiumchlorid zur Läuterung des Rübensaftes in der Zuckerfabrikation. — Das Chloraluminium wird seit Jahren unter dem Namen Chloralum in concentrirter Lösung als fäulnisswidriges Mittel in den Handel gebracht; gegenwärtig findet es zum Carbonisiren (Entkletten) der Wolle Anwendung.

Ultramarin.

Ultramarin wurde früher aus dem Lasurstein (*Lapis Lazuli*) ausgeschieden. Künstliche Ultramarin wurde von Gmelin i. J. 1822 beobachtet. Die ersten künstlichen Ultramarinfabriken wurden gegründet 1834 in Wermelskirchen (von Lever) und 1837 in Nürnberg (von J. Zeltner und Heyne unter Mitwirkung von Schönbauer).

Nach den Bildungsweisen des zum Ultramarin nothwendigen Schwefelnatrium man heute 3 Arten der verschiedenen Ultramarinbereitungsmethoden unterscheiden:

1. das Sulfatverfahren,
2. das Sodaverfahren,
3. ein combinirtes Sulfat- und Sodaverfahren.

Als Reductionsmittel dienen Holzkohlenpulver, Braunkohlenpech oder die Terpinölbereitung zurückbleibenden Harze. Erstere beide werden hauptsächlich Sulfat-, letztere zur Sodaultramarinfabrikation verwandt.

Die Vorbereitung der Rohstoffe beruht in erster Linie auf der feinsten Vermengung namentlich der Thone, und auf der innigsten Mischung der einzelnen Stoffe in Erreichung der gewünschten Producte erforderlichen Mengen.

Die Materialmischungen können in ihren Zusammensetzungen bedeutend schwanken ohne dass eine nennenswerthe Beeinträchtigung in der Bildung des Ultramarins eintritt.

Mit wachsendem Kieselsäuregehalt nimmt die Alaunbeständigkeit zu, mit wachsendem Schwefelgehalt wächst die Farbmasse im Ultramarin. Je grösser der Kieselsäuregehalt, desto röther die Nüance. Letztere kann aber durch den Wassergehalt der angewandten Thone beeinflusst werden. So hat Jordan (1893) ein rein hellblaues sehr stark alaunfestes Ultramarin hergestellt, zu dem eine Mischung verwandt wurde mit einem Aequivalentverhältnisse von $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 4,08\text{SiO}_2$. Die Farbmasse ist wieder abhängig von dem Wassergehalt der angewandten Thone. Während ein geringer Gehalt an Wasser von sehr gutem Einfluss auf die Farbmasse zu sein scheint, wirkt stärker wasserhaltige Thone auch hellere Ultramarine mit weniger Farbmasse her. Die Nüance wird reiner blau, d. h. der rothe Thon der Nüance schwindet mehr. In reinen grünen Sulfatultramarinen bedingt ein hoher Kieselsäuregehalt (es werden stets kieselsäurearme Thone benutzt) auch ein bläuliches Grün, hoher Thonerde- und Wassergehalt gibt stets gelbliches Grün. Während ein geringer Sulfatgehalt von wenigen Procenten einen günstigen Einfluss auf die Bildung der Farbmasse im Ultramarin ausübt, indem er wahrscheinlich einem Sintern entgegenwirkt, verursacht ein grösserer Gehalt wieder ein Herabgehen der Farbmasse und einen rein blaueren Ton, bis dieser schliesslich in Grün übergeht. Je mehr von Soda oder Glaubersalz verwandt wird, desto mehr wird auch von der Ultramarinmasse angenommen. Es lässt sich daher nicht schlechtweg glatte, für alle Fälle gültige Mischungsverhältnisse stellen. Doch sollen bei gut alaunbeständigen und farbekräftigen Ultramarinen, überhaupt bei allen besseren Sodablaus auf 100 Th. Thon und zugesetzter Kieselsäure wenigstens 70 Th. einer 95proc. Soda, 80 Th. Schwefel und 14 Th. Harz genommen werden. Zu reinen Sulfatultramarinen rechnet man auf 100 Th. Thon 105 bis 110 Th. Glaubersalz und 25 bis 30 Th. Kohle oder Pech. Bei dem combinirten Sulfat- und Sodaverfahren nimmt man einestheils den eben erwähnten Sulfatsatz und dazu einen Sodasatz:

100 Th. Thon,
100 „ Soda,
60 „ Schwefel,
10 bis 12 „ Kohle oder Pech.

Von letzterem Satze wird um so mehr genommen, je dunkler die Farbe fallen soll.

Man unterscheidet 1. Das Brennen in kleineren Gefässen, Tiegeln oder zu einer grösseren Zahl in einem Feuergewölbe vereinigt, den sog. Tiegelöfen. Die Feuer umspielt die Gefässe auf allen Seiten. 2. Das Brennen in Masse- oder Muffenöfen. Die Mischung wird in einer etwa 40 cm hohen Lage auf die Sohle des Ofens gebracht und mit Scharmotteplatten abgedeckt. Die Feuerung ist vor oder unter der Sohle der Oefen gelegt und werden die Heizgase über die abgedeckte Mischung geleitet.

den werden von allen Seiten vom Feuer umspielte geschlossene Retorten aus Schamotte, ähnlich der Gasretorten angewendet.

Der Glühprocess in Tiegeln eignet sich sowohl für Glaubersalz- als auch für die reinen und gemischten Ultramarine. Das Brennen der Glaubersalzmischungen geschieht wohl ausschliesslich in Tiegeln. Diese sind wieder in den verschiedensten Grössen gebräuchlich von 20 cm Höhe, 10 cm Umfang bis 50 cm Höhe und 30 cm Durchmesser und bestehen aus Grossalmeröder Schamotte oder aus einer Mischung von Schamotte und Lehm. Es finden sich auch in den Zusammensetzungen der Tiegeln die grössten Verschiedenheiten und somit wechselt auch die Porosität derselben. Jeder Tiegel wird mit einem Deckel versehen und mit Lehm gut verstrichen. Die Vortheile der Tiegelbrände liegen darin, dass der Heizflächenraum ein grösserer ist wie bei anderen Systemen, dass in Folge dessen die gewünschten Temperaturen der Gluth schneller zu erreichen sind, und dass leichter eine ganz gleichmässige Glut in den Tiegeln erzielt werden kann. Ein weiterer Vortheil ist der, dass man es durch die verschiedenen Grade der Porosität der Tiegel leichter in der Hand hat, die Sauerstoffzufuhr in die Farbmasse bei der Abkühlung zu regeln. Die Dauer eines Tiegelbrandes beträgt wohl selten mehr als 30 Stunden und richtet sich natürlich nach der Grösse der Tiegel. — Zum Brennen in Masse- oder Muffelöfen eignen sich ebenfalls die Ultramarinmischungen mit nicht zu hohem Kieselsäuregehalt, da das Product bei der Abkühlung leicht eine feste, beinahe gesinterte Masse liefert, doch ist es bei einiger Vor- und Nachsicht möglich, stark kieselsäurehaltige Mischungen darin zu brennen. Die Brennzeit bei diesen Öfen ist natürlich eine viel längere und nimmt bei den üblichen Grössen von 1 bis 2 Tagen in Anspruch. Noch längere Zeit sollen die mit Koks gefeuerten Retorten- und Muffelöfen schürft werden.

Nach der Beendigung des Brandes werden die Öfen durch Vermauern der Schürfen und Schliessen der Schornsteinschieber dicht geschlossen, um sie einer langsamen Abkühlung zu überlassen. Die Dauer der Abkühlung ist von der Grösse der Öfen abhängig. Bei der Herstellung der Sulfatgrüne wie einiger Sulfatblaus wird der Tiegel in der Regel nur durch den Schornsteinschieber abgeschlossen, ein Zumauern kommt nicht statt, da hier eine verhältnissmässig schnelle Abkühlung gefordert wird.

Bei Sulfat-Ultramarin mischt man z. B.:

	I	II
Porzellanthon (wasserfrei) . . .	100	100
Calcinirtes Natriumsulfat . . .	83 bis 100	41
Calcinirte Soda	—	41
Kohle	17	17
Schwefel	—	13

Das calcinirte Soda werden durch 80 Th. calcinirtes Sulfat, 100 Th. des letzteren durch trockenes Schwefelnatrium ersetzt.

Der Satz wird, wie erwähnt, in Scharmottetiegeln geglüht¹⁾. Die Dauer eines Brandes beträgt bis 10 Stunden; dann lässt man den Ofen verschlossen erkalten. Die graue bis grüne

Glüht man diesen Satz bei Luftabschluss, so erhält man eine weisse Masse, welche nach Uebersetzen mit Wasser eine weisse lockere Substanz darstellt, welche Ritter weisses Ultramarin nannte. Sie wird an der Luft grün und beim Erhitzen an der Luft blau. Für weisses und blaues Ultramarin, aus Thon mit Sulfat und Kohle hergestellt, fand Hofmann:

	weiss	blau
Thonerderückstand	0,71	1,21
Kieselerde	35,00	37,49
Thonerde	30,10	31,75
Natron und Kali	28,00	23,77
Gesamtmenge an Schwefel . .	6,25	6,69
Schwefel und Schwefelsäure . .	—	0,59

Im Uebergang des weissen Ultramarins in blaues tritt also Natrium aus.

liche Masse wird mit Wasser ausgelaugt, feinst gemahlen, gewaschen und getrocknet. erhaltene grüne Ultramarin hat als grüne Farbe nur einen untergeordneten Werth, Schönheit den meisten Kupferfarben nachsteht.

Die Ueberführung des grünen Ultramarins in blaues geschieht durch mit Schwefel bei niedriger Temperatur und unter Luftzutritt, so dass der Schwefel zu Schwefelsäure verbrennen kann, wobei zugleich ein Theil des Natriums Natriumsulfat bildet.

Die fein geriebene Farbe wird geschlämmt, dann auf Horden in geheizten Räumen getrocknet.

Das Soda-Ultramarin, wie es z. B. in Hannover dargestellt wird, besteht aus reinem Soda-Ultramarin oder ein Gemenge davon mit Sulfat-Ultramarin. Es besteht beispielsweise aus:

	I	II	III
Kaolin	100	100	100
Sulfat	—	41	—
Soda	100	41	90
Kohle	12	17	6
Schwefel	60	13	100
Colophonium	—	—	6

Das Erhitzen des Gemenges geschieht in Häfen oder in Muffelöfen. Es erhält sich ein grün gefärbtes Product, welches so porös ist, dass es den Sauerstoff mit Leichtigkeit aufzunehmen vermag und beim Erkalten des Ofens ohne Weiteres in marinblau übergeführt wird. (Vgl. J. 1891, 461.)

Gasanalysen des Verf. (J. 1876, 555) bestätigen, dass der Process in Tiegelöfen verläuft als in Muffelöfen. Schon 2 bis 3 Stunden nach dem Anfeuern des Ofens beginnt lebhaftere Entwicklung von Schwefligsäure; nach etwa 10 Stunden fällt der Gehalt der Schwefeldioxyd von 2 bis 3 auf 0,5 Proc. Die Gase der Muffelöfen enthalten in der Regel 0,5 Proc. Die Ausnutzung des Brennstoffes in den Tiegelöfen ist, wie der Kohlensäuregehalt der Verbrennungsgase zeigt, sehr gut und ungleich besser als in Muffelöfen, welche von überschüssiger atmosphärischer Luft durchstrichen werden. Dadurch erklärt sich auch der unverhältnissmässig grössere Brennstoffverbrauch derselben. Nach Reinecke erfordert blauer Rohbrand im Tiegelofen 50 k, im Muffelofen dagegen 146 k einer guten westfälischen Steinkohle. Kohlenoxyd ist in den Gasen für gewöhnlich nicht vorhanden; nur unmittelbar nach dem Schüren wurden einige Male geringe Mengen desselben aufgefunden. Vor der reducirenden Flamme in den Ultramarinöfen ist demnach nicht die Rede. Im Gegentheil der Sauerstoffverlust in den Verbrennungsgasen, der in Tiegelöfen selbst auf 3 Proc. steigt, abgesehen von dem zur Bildung von Schwefeltrioxyd erforderlichen Sauerstoff, die Ultramarine während des Brennprocesses Sauerstoff absorbirt.

Kieselreiches Ultramarin ist Soda-Ultramarin, bei dessen Bereitung kieselreiche vertheilte Kieselerde zugesetzt wurde und zwar 5 bis 10 Proc. vom Gewicht des Kalks. Das durch das Kieselerdeverfahren dargestellte Ultramarin ist sofort blau. Es ist nicht fähig einer Alaunlösung und zwar um so besser, je mehr Kieselsäure es enthält, und ist durch eine eigenthümlich röthliche Färbung ausgezeichnet. Kieselreiches Ultramarin wird in Tiegeln oder in Masse in Steinkasten gebrannt. Letztere Methode giebt farbreichere und gegen Alaun besonders widerstandsfähige Waare. Man füllt die Oefen, welche die Mischung für 2,5 bis 5 t Ultramarin in einem Kasten fassen, mit einem Brande bis zu 3 Wochen lang geschürt werden. Solche Kasten sind 5 bis 6 m lang, 3 bis 4 m breit und die Mischung darin 30 bis 40 cm hoch aufgeschüttet und mit feuerfesten Ziegeln zugedeckt. Sie werden ganz vom Feuer umspielt.

In Masse gebranntes Blau hat freien Schwefel, der sich besonders beim Schlämmen an der Farbe im Satze anhäuft; solche Ultramarine sind für Anwendungen nicht zu gebrauchen, welchen freier Schwefel schadet, also z. B. in Kattundruckereien und Appreturen, in welchen die heissen Walzen durch Schwefel verschmiert werden. Den Schwefel durch Erhitzen des Ultramarins zu entfernen, geht nicht, auch leidet durch Erhitzen die Lebhaftigkeit des Blaus. Auch die Entfernung des freien Schwefels durch Kochen des Blaus mit Auflösungen alkalischer Alkalien oder Soda geht nicht, da hierdurch die kieselreichen Ultramarine angegriffen werden.

freien Schwefel aus Roh-Ultramarin zu entfernen, kocht man dasselbe mit einer Auf- von Schwefelnatrium (Na_2S) in Wasser durch Dampf. Die düsterste Satzwaare wird oft sehr schön rein blau. (Vgl. J. 1876, 555.)

kieselreiche alaunfeste Waare hat in der Regel ein dunkles röthliches Blau. Um ueTöne auch von kieselreichen Mischungen zu erhalten, brennt man dieselben in Tiegeln, wobei die Farbe grün wird. Dieses Grün wird gepulvert und bei inktem Luftzutritt mit Zuführung von wenig Wasserdampf auf 160 bis 180° er- zt wodurch es nach Belieben reinblau bis grünlichblau wird. Es wurde so eine hieselreiche Mischung zu gutem Blau gebrannt, die auf 69,32 Kieselerde nur 6 Thonerde hatte, oder auf 1 Aeq. Al_2O_3 3,84 Aeq. SiO_2 , während sonst die eichsten Ultramarine höchstens 66,7 Kieselerde auf 33,3 Thonerde hatten 00, 553).

kieselreiches Blau aus der Hirschberger Fabrik (I bis IV) und ebensolches aus der riberger Fabrik (V und VI), untersucht, gaben nach Guckelberger folgende Zahlen :

	I	II	III	IV	V	VI
Silicium	19,2	19,0	19,0	19,3	19,3	19,0
Aluminium . . .	12,6	12,7	13,0	12,5	12,8	13,0
Natrium	16,5	16,8	16,5	16,8	16,1	15,9
Schwefel	14,2	14,0	13,8	13,9	14,0	14,0
Sauerstoff . . .	37,5	37,5	37,7	37,5	37,8	38,1

ltramarin violett wird erhalten durch Behandeln von Ultramarin mit Chlor asserdampf, oder mit Salzsäure und Luft oder mit Salmiak. Durch weitere Ein- kg von Salzsäure entsteht Ultramarinroth (J. 1890, 556).

Weitere Analysen :

	Grünes Ultramarin gefunden Philipp	Blaues kieselarmes Ultramarin gefunden Philipp	Blaues kieselreiches Ultramarin gefunden Philipp	Blaues kieselreiches Ultramarin gefunden Salzwerke
	17,02	15,66	14,66	14,9
	15,81	15,39	12,55	13,1
	17,51	16,87	17,29	18,4
	7,91	5,69	11,38	15,1

violetttes Ultramarin			Ultramarinroth			Lichtblau		
Wunder			Wunder			Wunder		
berechnet	gefunden		für	berechnet	gefunden	für	berechnet	gefunden
. 12,4	11,7		Na_3 . .	7,9	8,1	Na_5 . .	12,4	11,9
. 11,7	13,1		Al_4 . .	12,3	13,3	Al_4 . .	11,7	13,1
. 18,2	19,4		Si_6 . .	19,1	19,3	Si_6 . .	18,2	19,7
. 13,9	13,3		S_4 . .	14,6	15,2	S_4 . .	13,9	12,7
. 43,4	42,1		O_{25} . .	45,6	43,4	O_{25} . .	43,3	42,0
. 0,32	0,38		H_5 . .	0,57	0,72	H_5 . .	0,54	0,62

Die Gase aus Tiegelöfen enthalten, wie erwähnt, bis 3,3 Proc. Schweflignsäure und Schwefel- welche (besonders bei feuchter Luft) die Umgebung schädigen. Für die Ausnutzung en wäre vielleicht das Verfahren von Hänisch und Schröder (J. 1884, 271; 1886, 388, 398) vortheilhaft. — Für die Unschädlichmachung hat sich das Verfahren auf der's Werk mit Kalkstein und Wasser (J. 1880, 247; 1881, 177) bewährt. Die sauren werden mittels eines Gebläses durch die in den Kammern aufgeschichteten 150 Tonnen ein gesaugt, welche von Wasser überrieselt werden. Das Waschwasser wird in den Fluss abgeleitet. (J. 1889.) Empfehlenswerth ist das Verfahren von Egestorff's Salzwerke lkmilch (J. 1893, 371).

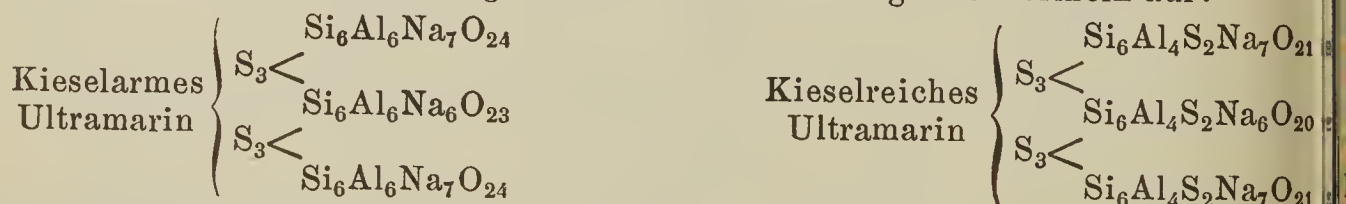
Zur Gewinnung von Schwefligsäure bei der Herstellung von Ultramarin (Curtius (J. 1891) mit feuerfestem Cement bekleidete eiserne Retorten verwenden.

Constitution des Ultramarins. Marggraf widerlegte bereits im Jahre 1774 die damals verbreitete Ansicht, dass der Lasurstein Kupfer enthalte und dass dieses die Ursache der Färbung sei; da die Analyse ihm Eisenoxyd ergab, so erklärte er das Eisen in dem Ultramarin für das färbende Princip. Guyton de Morveau schrieb die Farbe dem Schwefel zu, Knapp dem sog. schwarzen Schwefel (J. 1888, 514).

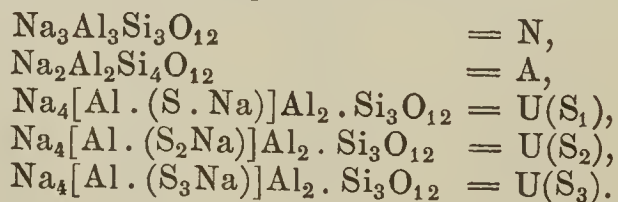
Da nach Guckelberger (J. 1882) im Farbstoff für Si_2 ziemlich genau Na_2 enthalten ist, so muss die Beschickung für Si_2 etwa Na_4 enthalten. Der Einwirkung von SO_2 bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt, kann ohne Sauerstoffaustritt aus $\text{Na}_2 + 2\text{SO}_2 = \text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ entstehen, d. h. der nascente Schwefel füllt die Lücke aus, welche durch den Austritt von Na_2 entsteht, man kann daher vielleicht aus $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Na}_4\text{O}_9$ eine Verbindung $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Na}_2\text{SO}_9$ erhalten, d. i. Ultramarinblau. Darnach ist kein Na_2S in der Verbindung und, wenn sich unter dem zersetzenden Einfluss von wässerigen Säuren Schwefelwasserstoff oder neben diesem Schwefligsäure entwickelt und sich zugleich Schwefel abscheidet, so geschieht dies, weil mit dem nascenten Schwefel die Bestandtheile des Wassers umsetzen. — Die Zusammensetzung des Ultramarins entspricht der Formel $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_8\text{S}_2\text{O}_{24}$. Unter dem Einfluss der Temperatur werden die Na_2SO_4 der Beschickung durch die Kohle zu $5\text{Na}_2\text{SO}_3$. Bei steigender Temperatur zersetzt sich 4 Mol. Na_2SO_3 in $3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$. Das 5. Molecül mag vorerst als unverändert gedacht werden. Das regenerirte Sulfat (3 Mol.) wird durch Kohle wieder zu $3\text{Na}_2\text{SO}_3$ reducirt, die mit den vorhandenen Molecülen Na_2SO_3 die bekannte Umwandlung durch die Hitze erfahren, so dass ein gewisses Stadium $3\text{Na}_2\text{SO}_4$ und $2\text{Na}_2\text{S}$ vorhanden sind. Bei Zunahme der Temperatur wird endlich die SiO_2 in Reaction treten, unter Mithilfe der Kohle entzieht sie dem sauren Natrium Na_2O ; es entsteht $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_6\text{O}_{24}$, ein ungesättigter mit 2 freien Affinitätsfähiger Kern. Die entweichende SO_2 wirkt auf die vorhandenen $2\text{Na}_2\text{S}$; es entsteht Sulfid

2NaS , welche die freien Affinitäten des Kern befriedigen. So entsteht $\text{NaS}-\text{Si}-\text{O} \dots \text{Si}-\text{C}$ d. i. Ultramarin grün.

In den blauen Schichten geht anfänglich dasselbe vor sich, aber die aus den grünen entweichende SO_2 wirkt Natrium entziehend; es entsteht hier eine neue Menge Na_2SO_4 , so dass Rohgrün $\frac{3}{5}$, im Rohblau $\frac{4}{5}$ Schwefel gefunden werden müssen, wie die Versuche auch bestätigen; $\frac{1}{5}$ des Schwefels entweicht zum Theil als SO_2 , zum Theil als Schwefel. Die von Schaller untersuchte Verbindung ist nach Guckelberger als $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_4(\text{OH})_2\text{O}_{23}$ zu betrachten. Wenn man sich nun in dieser Verbindung HO durch das gleichwerthige NaS ersetzt, so ist der einfachste Ausdruck für Ultramarinblau gefunden = $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_4(\text{NaS})_2\text{O}_{23}$. Das kieselerdehaltige Blau $\text{Si}_6\text{Al}_6\text{Na}_4(\text{NaS})_2\text{O}_{20} + \text{S}_2$ enthält den Schwefel entweder als $\text{NaS}-\text{S}$, oder es als $-\text{S}-\text{S}-$ statt Al_2O_3 . Guckelberger stellt schliesslich folgende Formeln auf:



Nach Bröger und Bäckström sind in den künstlichen Ultramarinproducten folgende einander homöomorph ersetzende Verbindungen anzunehmen:



Auch treten Verbindungen, in welchen die Radicale $[\text{Al} \cdot (\text{SO}_4 \cdot \text{Na})]$, $[\text{Al} \cdot (\text{SO}_3 \cdot \text{Na})]$, $[\text{Al}(\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na})]$ mit dem gemeinsamen Sodalithkerne verbunden sind, in geringerer Menge vor. Die Verbindung U(S_1) scheint hauptsächlich im weissen, die Verbindungen U(S_2) und U(S_3) im grünen, U(S_3) und N oder A in den verschiedenen blauen Ultramarinen die herrschende zu sein. Somit dürfte es als sehr wahrscheinlich angesehen werden können, dass im natürlichen Lasurit und im blauen künstlichen Ultramarin die färbende Verbindung in beiden dieselbe ist, nämlich eine der Sodalithgruppe angehörige reguläre Verbindung $\text{Na}_4[\text{Al} \cdot (\text{S} \cdot \text{Na})]\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$; dass im künstlichen Ultramarin in isomorpher Mischung mit derselben Verbindung der natürliche Lasurit, wie in der Natur überhaupt, unbekannte Verbindungen, die die Zusammensetzung eingehen, ist durch die eigenthümlichen Bildungsbedingungen des Lasurits erklärt (J. 1891, 455).

Eigenschaften und Anwendung des Ultramarins. Ultramarin wird von sauren Laugen nicht angegriffen, jedoch durch Säuren, selbst durch sauer reagirende Salze, z. B. durch concentrirte Alaunlösung, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zerstört. Die Bezeichnung: säurefestes Ultramarin bezieht sich nur auf die Widerstandsfähigkeit gegen Alaun, welche durch Zugeben von Kieselerde erzielt wird.

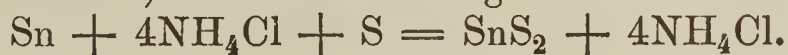
Es hat als blaue Farbe die Smalte und ähnliche Kobaltfarben fast gänzlich, Lackmus und Indigo blau zum Theil verdrängt. Es dient besonders zum Malen und Tünchen auf Kalkgrund, in der Wasserglasmalerei oder Stereochromie, zum Tapetendruck, in der Buntpapierfabrikation, zum Zeugdruck, in der Buchdruckerei und in der Lithographie u. s. w. Ein grosser Theil des Ultramarins wird angewendet, um an sich gelblich- oder röthlichweisse Stoffe dem Auge weiss erscheinen zu lassen; die blaue Farbe des Ultramarins wirkt auf den schmutzigen Ton zu Weiss ergänzend. So blaut man Leinwand, Papiermasse, Wäsche, Kalkmilch abstreichen, die Stärke, das Barytweiss, die Stearin- und Paraffinmasse zur Kerzenherstellung und endlich auch den Zucker. Das grüne Ultramarin findet namentlich als ordinäre Tapetenfarbe Anwendung.

Seide, die man früher häufig zusetzte, findet sich nur selten als Verfälschungsmittel des Ultramarins, da man in dem Thon und dem Annalin (gemahlenem Rohgyps zuerst von der Oberfläche bei Osterode a. H. dargestellt) ein geeigneteres Mittel zum Strecken des Ultramarins hat. Schwerspathpulver und Permanentweiss findet sich mitunter dem Ultramarin beigemengt. Ein Zusatz von Glycerin oder Syrup hält das Gemisch feucht und lässt es dunkler erscheinen.

Zinn-, Arsen- und Antimonverbindungen.

Musivgold (Zinnsulfid: SnS_2) wird dargestellt, indem man ein Amalgam aus Zinn und 2 Th. Quecksilber mit $2\frac{1}{3}$ Th. Schwefel und 2 Th. Salmiak innig gemischt in einen Kolben gibt, welchen man in einem Sandbade ungefähr 2 Stunden lang und nach stärker erhitzt. Zuerst entweicht Salmiak, darauf sublimirt Quecksilber, das Zinnober mit kleinen Mengen von Zinnchlorid verunreinigt, und zurück bleibt Musivgold.

Nach Lagutt (J. 1897) bildet sich Musivgold nach



Man empfiehlt für

I. Hellgelb
50 g Zinnsalz
25 g Schwefelblumen

II. Röthlich
50 g Zinnamalgam (1:1)
25 g Zinnsalz
35 g Schwefelblumen
35 g Ammonchlorid.

Das fein gepulverte Gemisch wird in eine 300 bis 400 cc fassende Retorte gefüllt, diese mit einem Streifen Asbestpapier an dem zu erwärmenden Ende dreifach umgeben, oder eine Kappe aus Asbestpapier auf die Retorte leicht aufgesetzt, so dass sie überall gut anliegt. Man kann von Zeit zu Zeit den Asbest abnehmen, um die Farbe des Productes im Feuer zu beobachten; ist diese nur dunkelbraun, so kann die Retorte weiter in derselben Weise weiterverarbeitet werden; ist die Farbe schwarz, so deutet das auf die Wirkung von Zinnsulfür in Folge zu hoher Hitze; man wird daher die Flamme kleiner machen müssen.

Das Musivgold bildet zarte goldgelbe oder bräunlichgelbe metallglänzende Schuppen. Es findet besonders beim Bronziren der Lampenfüsse Anwendung, da das gewöhnliche Bronzepulver sonst häufig sauer reagirenden Lack verdorben würde.

Zinnsalz (Chlorzinn: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wird durch Auflösen von Zinnspänen in Salzsäure und Abdampfen der Lösung dargestellt. Nach Nöllner soll man die Salzdämpfe auf gekörntes Zinn, welches in Vorlagen von Steingut eingefüllt ist, einwirken lassen, und die aus den Vorlagen abfließende concentrirte Zinnsalzlösung in kleinen Pfannen unter Zusatz von gekörntem Zinn eindampfen (J. 1885, 342). Zinnchlorid siedet bei 606° .

Zinnsalz bildet monoklinoëdrische Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen. Die wässrige Lösung scheidet bald ein basisches Salz ab; durch Zusatz von Weinsäure wird dieses

vermieden. — Man benutzt das Zinnsalz als Reductionsmittel von Indig, Eisenoxyd und oxyd und als Beizmittel in der Färberei.

Zinnchlorid ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) erhält man durch Lösen von Zinnoxid in Salzsäure. Die unreine Zinnchloridlauge wird mit etwa 10 Proc. vom Gewicht des vorhandenen Zinnchlorids an Magnesiumchlorid, etwa 5 Proc. gebrannter Magnesia und 40 Proc. Sand oder Infusorienerde vermischt. Aus der getrockneten porösen Masse wird das Zinnchlorid in einem Strom von überhitztem Wasserdampf oder einem anderen Gas abdestillirt (J. 1885).

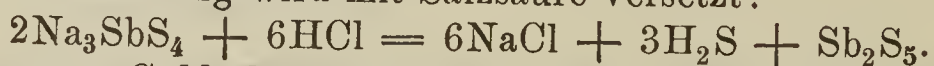
Das sogenannte **salpetersaure Zinn** der Färber wird durch Auflösen von gebleichtem Zinn in Königswasser erhalten; diese Lösung führt in der Färberei den Namen **Physikposition**, **Rosirsalz**. Eine Verbindung des Zinnchlorids mit Salmiak, $\text{SnCl}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ wird unter dem Namen **Pinksalz** in der Kattundruckerei als Beize benutzt. Eine concentrirte wässrige Lösung dieses Salzes ändert sich beim Kochen nicht, die verdünnte aber lässt sich durch das dem Doppelsalze enthaltene Zinnoxid durch Kochen fallen.

Natriumstannat (Zinnoxid-Natron: Na_2SnO_3). Man schmilzt Zinnsäure mit Aetznatron zusammen und lässt die geklärte Lösung krystallisiren. Oder man kocht Bleiglätte mit Natronlauge von ungefähr 22 Proc. Natrongehalt und verdünnt die entstandene Lösung, wenn man das zu erzeugende Natriumstannat in Lösung aufbewahren will, und zwar über dem Niederschlage. In die heisse Lösung des Natriumphosphates bringt man gekörntes Zinn, worauf Blei in Form von Bleischwamm sich ausscheidet. Natriumstannat sich bildet. Man kann jedoch auch sofort die Natronlauge mit Bleiglätte und gekörntem Zinn zusammenbringen und das Gemisch kochen, bis alles gelöst ist.

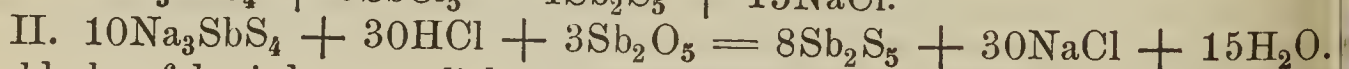
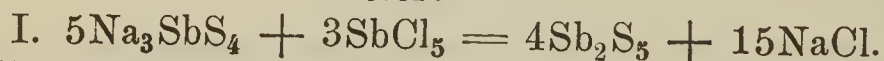
Das Natriumstannat — **Präparir- oder Grundirsalz** wird ebenfalls in der Färberei im Zeugdruck verwendet.

Schwefelantimon (*Antimonium crudum*: Sb_2S_3). Das ausgesaigerte Schwefelantimon findet sich im Handel meist in der kegelförmigen Gestalt der Gefässe, in denen es erstarrt (vgl. S. 313). Es dient besonders zur Herstellung von Antimonverbindungen.

Goldschwefel (Antimonpentasulfid: Sb_2S_5) wird durch Zersetzen von Natriumantimonpentasulfat mit Salzsäure erhalten. Gepulvertes Schwefelantimon wird mit Salzsäure und Natronlauge gekocht; aus der Lösung krystallisirt das sog. **Schlippe'sche Salz** $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Die Lösung wird mit Salzsäure versetzt:



Bei Darstellung von Goldschwefel lässt sich nach **Bertsch & Harmsen** (J. 1885) die Entwicklung von Schwefelwasserstoff vermeiden, wenn das Schlippe'sche Salz mit einer Flüssigkeit zersetzt wird, welche so viel Antimonsäure enthält, wie der Reaction auftretenden Schwefelwasserstoff entspricht; dieser verbindet sich mit der Antimonsäure zu Goldschwefel:



Der Goldschwefel wird namentlich zum Vulkanisiren von Kautschuk verwandt. Wenn diesem Zweck meist auch noch Schwefel erforderlich ist, so wird vortheilhaft Thioharnstoff (überoxydirte Lauge von Sodarückständen o. dgl.) zugesetzt, wodurch gleichzeitig die unangenehme Schwefelwasserstoffentwicklung verhütet wird.

Neapelgelb, eine orangegelbe, sehr beständige Oel- und Schmelzfarbe, besteht wesentlich aus antimonsaurem Blei. Man glüht 1 Th. Brechweinstein mit 2 Th. Bleiglätte und 4 Th. Kochsalz, bei mässiger Rothglühhitze 2 Stunden lang, sodass es schmilzt und bringt die Masse nach dem Erkalten in Wasser, wo sie zu einem feinen Pulver zerfällt. Neuerdings stellt man es durch Rösten eines Gemenges von Antimonoxiden her.

tte dar. Für Schmelzfarben wird das Neapelgelb mit Bleiglas zusammen-
olzen.

ntimonzinner (Antimonoxysulfuret: $\text{Sb}_6\text{S}_6\text{O}_3$) wird erhalten, wenn
m- oder Calciumthiosulfatlösung mit Antimonchlorür bis zum Sieden erhitzt wird;
bildete Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein carminrothes zartes Pulver;
nd Licht verändern ihn nicht. Man füllt mit Dampf geheizte grosse Holz-
e zu $\frac{7}{8}$ mit der Lösung des Calciumthiosulfats, setzt dann nach und nach Anti-
orürlösung zu und erhitzt unter Umrühren bis auf 60° . Der orangerothe Nieder-
wird nach dem Absetzenlassen ausgewaschen und bei etwa 50° getrocknet.

ntimonoxyd: Sb_2O_3 , durch Rösten von Schwefelantimon oder durch Fällen von Chlor-
lösung mit kohlensaurem Natrium dargestellt, ist als Bleiweissersatz vorgeschlagen

luorantimon, SbF_3 , dient seit einigen Jahren statt des theueren Brechwein-
s Beize in der Färberei. Es wird hergestellt durch Lösen von Antimonoxyd in
asserstoffsäure. Um die Uebelstände zu vermeiden, welche die Versendung von
nfluorid mit sich bringt, vermischt man das flüssige Antimonfluorid mit Alkali-
en oder Alkalisulfaten und verdunstet zur Krystallisation. Wichtig ist besonders
amonfluoridschwefelsaure Ammonium, $\text{SbF}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, mit 46,94 Proc. Antimon-
krystallisirt sehr leicht in Formen des hexagonalen Systems und gestattet, selbst
Krystallisiren aus nicht ganz reinen Mutterlaugen eine vollkommen reine Verbin-
bzuscheiden. In Wasser ist dies Salz aus der ganzen Gruppe am leichtesten
indem bei 24° 1 Th. Wasser 1,4 Th. Salz, bei Siedetemperatur 1 Th. Wasser
5 Th. Salz auflöst (J. 1888).

nach v. Rad (J. 1890) werden entsprechend den Verhältnissen:



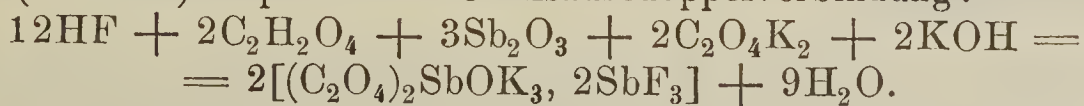
Gewinnung des Doppelsalzes $8\text{SbF}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ 132 Th. Ammoniumphosphat (zwei-
es) in 1040 Th. Fluorwasserstoffsäure (50proc.) gelöst, dann 1168 Th. Antimon-
eingetragen. Die Krystallisation beginnt zugleich mit dem Erkalten der Lösung.

derselbe (J. 1896) empfiehlt die Doppelverbindung: SbF_3 , $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3$, NaOSO_3 .

Nh Frölich wird ein inniges Gemenge von Antimonerz, Flussspath und Alkali-
ammoniumnitrat fein gemahlen in warme, mit Wasser auf 50° B. verdünnte
welsäure möglichst rasch unter Umrühren eingetragen; die Masse wird mit Wasser
gocht:



derselbe (J. 1896) empfiehlt die Oxalsäuredoppelverbindung:



rsensäure wird im Grossen nach Schoop in folgender Weise hergestellt.
Grundrisse (Fig. 522 S. 642) in $\frac{1}{200}$ n. Gr. dargestellte Anlage besteht aus den
klern A, den Absorptionsgefässen B, einer Neutralisirpfanne C und einer Ein-
pfanne D. 6 Entwickler A sind mit 5 Vorlagen v auf geeignete Art verbunden.
r letzten Vorlage führt das Rohr r zu den Condensationstöpfen B. Nachdem die
iese Gefässe durchströmt haben, treten sie durch ein Rohr z in den Kamin.
vor dem Austritte ist eine Glasröhre g eingeschaltet, welche die Farbe der Gase
en lässt. — Der Entwickler besteht aus einem etwa 3 hl fassenden Thon-
A (Fig. 523 S. 642 in $\frac{1}{30}$ n. Gr.), welches drei mit Wasserverschluss versehene
ngen besitzt. Die mittlere, grosse Oeffnung ist zur Aufnahme eines cylindrischen
nsatzes R bestimmt. Der Einsatz ist in seiner unteren Hälfte siebartig durch-
Durch eine kleinere Oeffnung o im Deckel wird das Arsenikpulver eingetragen.

die gleiche Menge Flüssigkeit aus dem nächsten, von den Entwicklern ent- Topf ersetzt. Während man in den dem Kamine zunächst stehenden Topf einfüllt, zieht man vom ersten Condensationsgefäße Salpetersäure von 1,34 Gewicht ab.

Je einen Entwickler werden 180 k Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 spec. Gew. gefüllt 150 k Arsenikpulver eingetragen. Während ganz reine Salpetersäure erst bei höherer Temperatur oxydirend wirkt, dann aber fast augenblicklich, beginnt die rohe Salpetersäure schon bei ähnlicher Temperatur zu wirken, was wahrscheinlich einer kleinen Beimengung von Eisen zuzuschreiben ist. Die Hauptreaction beginnt aber erst bei etwa 65°. Während unter dieser Temperatur die Reaction sehr träge verläuft, erreicht dieselbe die grösste Intensität gegen 70°; über dieser Temperatur nimmt die Stärke der Reaction wieder ab. Es beginnt am Anfange nur wenig Arsenik eingetragen, dann durch Einleiten von Dampf in das Bad erwärmt bis gegen 70° und nur sehr vorsichtig Arsenik in kleinen Portionen eingetragen. Durchschnittlich dauert die Reactionszeit 60 Stunden. Zuletzt wird stärker erhitzt und das Ende der Wirkung durch Proben festgestellt. Eine kleine Probe der Masse wird in einem Porzellan- schälchen mit etwas Arsenik auf der Spiritusflamme erhitzt und, wenn dann nur noch eine spuren- förmige Entwicklung von Salpetrigsäuredämpfen stattfindet, der Process unterbrochen. Die Masse wird etwas erkalten gelassen und dann mittels Heber aus den Entwicklern *A* abgezogen in die Neutralisirpfanne *C* gebracht. Enthält das Gemisch sämtlicher 6 Entwickler noch freie Salpetersäure, so wird Arsen hinzugefügt; enthält derselbe aber überschüssige Arsenig- säure, so wird Salpetersäure zugesetzt. In beiden Fällen wird der Kesselinhalt so weit erhitzt, bis die Gasentwicklung vollständig aufhört. Die Concentration der Arsensäure wird auf 75° gebracht und die syropförmige Masse nach dem Erkalten in Fässer abgezogen. — Von grösster Wichtigkeit ist eine fortwährende, sorgfältige Ueberwachung der Entwickler, um ein Ueber- steigen der Masse zu verhüten. Ist die Gasentwicklung sehr heftig, so wird kaltes Wasser aus dem Wasserbehälter *w* in die Holzbütte *H* fliessen gelassen und erst nach Beruhigung des Inhaltes wieder abgezogen. — Im Allgemeinen hält sich die Temperatur des Gemisches ziemlich fest, indem die Gasentwicklung desto mehr Wärme absorbirt, je stärker dieselbe vor sich geht. Natürlich darf kein Arsenik in grösserer Menge vorhanden sein, indem dann leicht die bei der Reaction statt- findende Wärmeentwicklung ein Uebersteigen veranlasst. Durch den lose aufliegenden Deckel des Kessels gelangt viel Luft zu, als zur Oxydation der Stickoxyde erforderlich ist. Zeigt das Glasrohr *g* über dem Kamine gelbe Färbung, dann ist entweder zu wenig Luft in den Absorptionstöpfen *B*, oder die Einwirkung in sämtlichen Entwicklern *A* ist zu stürmisch. Bei sorgfältig überwachtem Process werden etwa 75 Proc. der Salpetersäure zurückgewonnen, wobei sicherlich noch bessere Ausbeuten zu ermöglichen ist.

Wasser zur Erzeugung von Fuchsin wurde die Arsensäure, beziehentlich das Natronsalz, als Beize bei der Zeugdruckerei und auch in der Türkischrothfärberei angewendet. Dasselbe ist jedoch in letzterer Industrie durch das phosphorsaure Natron ver- drängt worden. (Vgl. S. 666.)

Gold-, Silber- und Quecksilberverbindungen.

Goldpurpur (Cassius-Purpur), zuerst von Cassius in Leiden 1663 dargestellt, hat die Eigenschaft, Glasflüssen eine schöne rothe Farbe zu ertheilen und wird in der Buntglasfabrikation, sowie in der Glas- und Porzellanmalerei angewendet. Colley digerirt man 10,7 Th. Zinnchlorid-Chlorammonium mit Zinn, bis das- selbe aufgelöst ist, verdünnt mit 18 Th. Wasser, die Goldlösung mit 36 Th. Wasser vermischt beide Flüssigkeiten. Müller (J. 1885) nimmt zur Herstellung von einem 10proc. Purpur eine 9 g Zinnsäure (SnO_2) äquivalente Menge Zinnchlorid, löst dasselbe in etwa 200 cc Wasser, fügt eine Lösung von kohlen- saurem Kali, bis eine alkalische Reaction, sodann 1 g Gold als Chlorid und Traubenzucker hinzu, rührt auf 300 cc und erwärmt, bis der schönste Farbenton eingetreten ist.

Die wasserlösliche Form des Goldpurpurs erhält man nach Schneider (J. 1893), indem man die Legirung von Gold, Zinn und Silber mit concentrirter Salpetersäure bei gelinder Wärme behandelt, das erhaltene schwarze Pulver mit Wasser auswäscht, in Ammoniak löst und mit Wasser bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches dialysirt. Die erhaltene prächtig rothe Lösung des Goldpurpurs ist sehr beständig. Der lösliche Goldpurpur ist ein Ge-

menge der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure. Nach Zsigmondy (J. 1898) ist purpur ein Gemenge von colloidalen Zinnsäure mit colloidalem Golde.

Goldsalz, welches in der Photographie zur Tönung oder Färbung der Papierbilder ist Goldchlorid-Chlornatrium, $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Silbernitrat (Silbersalpeter, Höllenstein: AgNO_3). Silber wird in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum vollständigen Zersetzen des salpetersauren Kupfers erhitzt. Die zurückbleibende Masse wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt und zum Krystallisiren abgedampft; die erhaltenen Krystalle werden oft geschmolzen und in Form von Stängelchen gebracht.

Silbernitrat dient zur Erzeugung von Silberspiegeln, zur Verzierung von Porzellan, in grösster Menge aber zu photographischen Zwecken (jährlich annähernd 30 Mill. Mark).

Quecksilberoxyd, HgO , wird durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemenges von Quecksilberoxydnitrat mit metallischem Quecksilber dargestellt. Es wird zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate und zum Anstrich für den eisernen Körper von Ozeandampfern als Mittel gegen Molluskenansatz verwendet.

Quecksilberchlorid (Sublimat: HgCl_2) wird durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilber mit Kochsalz:



oder durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure dargestellt. Im sublimirten Zustande bildet es eine weisse krystallinische Masse, die bei 260° schmilzt, bei 290° zerfällt, sich in 13,5 Th. Wasser von 20° und in 1,85 Th. Wasser von 100° , ferner in 2 Th. kaltem und in 1,18 Th. siedendem Alkohol auflöst.

Das Quecksilberchlorid dient zum Conserviren von Holz (Kyanisiren), zur Bereitung von Anilinroth, im Zeugdruck als Reservage, zum Stahlätzen und zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate.

Zinnober, HgS , kommt, wie S. 318 erwähnt, als Mineral vor, und war schon zu Plinius' Zeiten unter dem Namen „Minium“ bekannt. Auf trockenem Wege erhält man den Zinnober, indem man 540 Th. Quecksilber mit 75 Th. Schwefel mischt und das entstandene schwarze Pulver sublimirt. Die sublimirte Masse ist cochenillerothglänzend und gibt beim Zerreiben ein scharlachrothes Pulver. Man kann die Scharlachfarbe des Zinnobers dadurch sehr erhöhen, dass man dem Gemenge beim Sublimiren 1 Proc. Schwefelantimon zusetzt und den Zinnober nach dem Zerreiben 12 Monate lang an einem dunklen Orte mit verdünnter Salpetersäure digerirt. — Auf nassem Wege erhält man den, Vermillon genannten, Zinnober, indem man zuerst ein Präcipitat (NH_2HgCl , den man durch Fällen einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Ammoniak erhält) mit einer Auflösung von Schwefel in Schwefelammonium digerirt (Liebig) oder (nach Hausmann) mit einer Natriumthiosulfatlösung bis 80° erwärmt. Nach dem Brunner'schen Verfahren mischt man 114 Th. Schwefel mit 300 Th. Quecksilber und etwas Kalilösung, indem man die Stoffe in gut verschlossenen Flaschen an einen sich hin und her bewegendem Theil einer Maschine befestigt. Die schwarze Verbindung wird mit einer Lösung von 75 Th. Kali in 400 Th. Wasser mischt und im Wasserbade bei 45° erhitzt. Nach einigen Stunden nimmt die Masse eine rothe Farbe an; sie wird in kaltes Wasser gegossen, gewaschen und getrocknet (Vgl. J. 1894, 509.)

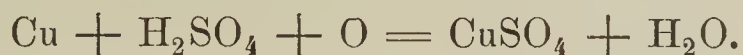
Der im Handel vorkommende Zinnober wird zuweilen mit Mennige, Eisenoxyd, Zinnober, Schwerspath oder Gyps verfälscht. Beim Erhitzen bleiben diese Stoffe zurück. Zinnober ist in Natriumsulfhydrat, NaSH , leicht und vollkommen löslich.

Kupferverbindungen.

Kupfervitriol (Kupfersulfat, Cuprisulfat, schwefelsaures Kupfer, cyprin oder blauer Vitriol: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) findet sich in der Natur als Ueberzug, oder

im sog. Cementwasser der Kupfergruben. Er krystallisirt in lasurblauen säulförmigen Säulen, welche sich in 2 Th. heissem und 4 Th. kaltem Wasser, nicht in Alkohol lösen.

Das gekörnte Kupfer wird in grossen Fässern auf einem Siebboden mit verdünnter Schwefelsäure zeitweilig berieselt; unter Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff wird es in Sulfat:



Reines Kupfervitriol erhält man zuweilen durch Abdampfen von Cementwasser zu krystallisiren. Concentrationsstein oder Spurstein, der ungefähr 60 Proc. Kupfer enthält, wird nach dem Rösten mit Schwefelsäure behandelt, die Auflösung abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt; aus der von den Krystallen abgegossenen Mutterlauge fällt man den Rest des Kupfers durch Eisen. Der so gewonnene Kupfervitriol enthält ungefähr 3 Proc. Eisenvitriol und zuweilen, wenn die Kupfersteine nickelhaltig sind, auch Nickelvitr. — Kupferabfälle, Kupferasche, Kupferhammerschlag werden im Flammofen bis zur vollständigen Oxydation erhitzt, dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst. — Man erhält ferner Kupfervitriol als Nebenproduct bei Scheidung des Kupfers vom Silber (S. 282).

Doppelvitriol oder gemischter Vitriol ist ein aus Kupfervitriol und Eisenvitriol bestehendes, zusammenkrystallisirtes Vitriol. Salzburger Vitriol (Doppel-Adler) enthält 75 Proc. Kupfer- und 25 Proc. Eisenvitriol, Admonter 83 Proc. und Doppel-Admonter 80 Proc. schwefelsaures Eisen. Zuweilen findet sich in dem gemischten Vitriol auch noch schwefelsaures Zink.

Anwendung. Der Kupfervitriol wird verwendet zur Darstellung der Kupferfarben, zum Kupfern, zum Brüniren des Eisens, zum Färben des Goldes, zum Präpariren der gebrannten Thonmassen, zum Schwarzfärben von Tuch und Wollgarn, als Reservage in der kalten Färberei, zum Einweichen des Getreides vor dem Säen, zur Erzeugung galvanoplastischer Abdrücke und zum Ausbringen von Silber (S. 284).

Preussischer Grün. Gegenwärtig kommt im Handel unter diesem Namen meist basisch kohlensaures Kupfer, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, vor, eine Nachahmung des Berggrüns, fein gemahlener Malachit. Man fällt Kupfervitriol mit kohlensaurem Ammonium oder kohlensaurem Calcium, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus und mit Permanentweiss, Zinkweiss oder Gyps, nicht selten auch mit Schweinfurter Grün.

Bremerblau oder Bremergrün ist wesentlich Kupferhydrat, dessen Farbe zwischen dem Grünlichen und Blauen geht. Als Wasser- und Leimfarbe gibt es ein helles Blau, mit Oel vermischt geht dagegen die ursprüngliche blaue Farbe schon nach 24 Stunden in Grün über, welches dadurch entsteht, dass sich das Kupferoxyd mit den Fettsäuren des Oeles zu einer Kupferseife verbindet.

Wassermann's Grün wird dargestellt, indem man eine siedend heisse Lösung von Kupfervitriol mit einer siedenden Lösung von essigsaurem Alkali vermischt. Der sich bildende Niederschlag ist basisches Kupferoxyd von der Formel $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Getrocknet und zerrieben ist diese Farbe, nächst dem Schweinfurter Grün, die schönste grüne Kupferfarbe.

Mineralgrün oder Scheele's Grün entspricht der Formel $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Eine Auflösung von 6 Th. reinem Kupfervitriol wird mit einer Lösung von 2 Th. Essigsäure und 8 Th. krystallisirter Soda unter beständigem Umrühren versetzt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet. Zuweilen versteht man unter Mineralgrün (Hitgrün) fein geriebenen Malachit oder auch basisches Kupferhydrat.

Mineralblau bildet meist die helleren, mit Thon oder Kaolin u. dgl. versetzten Tinten, von Berlinerblau, Andere bezeichnen damit oder mit Bergblau (*cendres bleues*) eine Malerfarbe, welche früher durch Mahlen und Schlemmen der reinsten Stücke von Kupferlasur, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, in Tyrol und zu Chessey bei Lyon dargestellt

wurde. Jetzt soll man es darstellen, indem man eine Lösung von salpeter. Kupfer mit Aetzkalk oder Kali fällt und den ausgewaschenen Niederschlag mit Gyps oder Schwerspath tönt.

Kalkblau oder Neuwiederblau wird durch Fällen einer Lösung von 100 Th. Kupfervitriol und 12,5 Th. Salmiak mittels der Kalkmilch von 30 Th. gebranntem Kalk in der Kälte dargestellt. Das Gemenge vom Kupferhydrat und $2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ist reiner blau als das Bremerblau, besitzt im Wasser ziemlich Deckkraft, aber wenig in Oel.

Das Oelblau (*Bleu Horace Vernet*) ist Schwefelkupfer, CuS . Man verfertigt hierzu das als Kupferindig vorkommende Schwefelkupfer, oder man zertheilt fein zertheiltes Kupfer mit Kaliumschwefelleber und behandelt die Schmelze mit Wasser, wobei das Schwefelkupfer in kleinen glänzenden bläulichen Krystallen zurückbleibt.

Zinnsaures Kupferoxyd oder Gentele's Grün, durch Fällen von Kupfervitriol mit zinnsaurem Natrium, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages erhalten, ist eine schöne grüne Farbe.

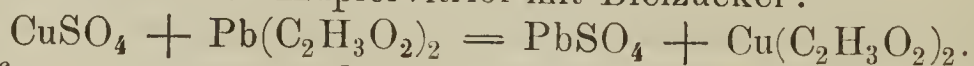
Aegyptisches Blau. Diese von den alten Römern hergestellte Farbe, die besonders zu Wandmalereien Anwendung fand und z. B. im alten Pompeji häufig getroffen wird, ist eine Doppelverbindung von Kalk- mit Kupfersilicat:

Kieselsäure	63,7 Proc.
Kalk	13,3
Kupferoxyd	21,3

Die Verbindung bildet kleine dem quadratischen System angehörende Krystalle; sie wird von Schwefelsäure gar nicht, von Kalk erst bei hoher Temperatur angegriffen. Schwefelammonium soll sie nicht schwärzen (J. 1889, 495). Man erhält sie durch Erhitzen einer Fritten einer Mischung von 70 Th. Sand, 15 Th. Kupferoxyd, 25 Th. Kreisel, 6 Th. Natriumcarbonat. Fouqué empfiehlt statt Soda Kaliumsulfat zu verwenden.

Grünspan oder essigsäures Kupfer. Man unterscheidet basischen und neutralen Grünspan. Der basische oder blaue Grünspan wird hauptsächlich in der Umgegend von Montpellier dargestellt. Man überlässt Weintreber in Fässern sich selbst; wenn nach Verlauf von 3 bis 4 Tagen ein deutlicher Essiggeruch sich entwickelt, werden die Treber mit erhitzten Kupferblechen, welche man vorher mit einer Auflösung von Grünspan bestrichen und wieder getrocknet hat, in irdene Häufchen geschichtet und diese in einem kühlen Keller aufgestellt. Wenn sich auf den Häufchen eine hinreichend starke Decke von Grünspan gebildet hat, kratzt man dieselben ab, knetet den Grünspan mit Wasser an und bringt den Brei in lederne Beutel, denen man durch Pressen eine viereckige Form gibt. Die vom Grünspan befreiten Bleche werden von Neuem benutzt, bis dieselben aufgelöst sind. Dieser Grünspan ist blau und sieht aus wie anzusehen als $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — In Grenoble werden Kupferbleche mit Essig befeuchtet und an einem warmen Orte aufgestellt, oder Kupferplatten, Flanelllappen, welche mit Essig getränkt sind, geschichtet; dieser Grünspan ist grün und hat die Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Neutraler Grünspan wird erhalten durch Auflösen des basischen Salzes in Essigsäure oder durch Zersetzen von Kupfervitriol mit Bleizucker:



Schweinfurtergrün ist die schönste, aber auch die gesundheitsgefährlichste aller Kupferfarben; sie wird auch Wienergrün, Neuwiedergrün, Mitisgrün, Berlinergrün, Kaisergrün, Papageigrün genannt, je nachdem das eigentliche Schweinfurtergrün rein oder mit Schwerspath, schwefelsaurem Blei, Chromgelb u. dgl. gemischt ist. Nach Ehrmann ist das Schweinfurtergrün im reinen Zustande eine Doppelverbindung von neutralem essigsäurem Kupfer mit arsenigsaurem Kupfer nach der Formel

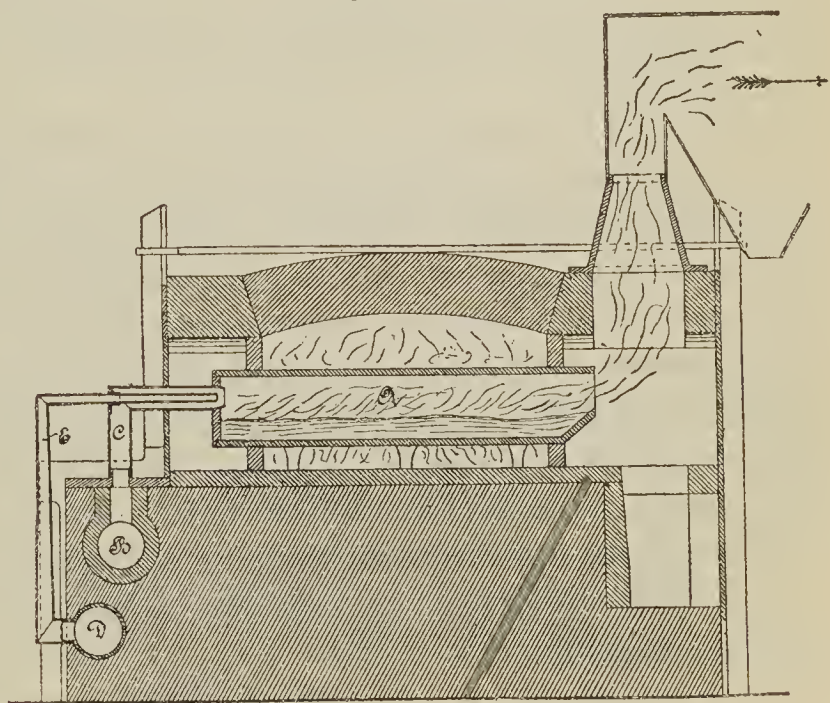
$(\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$. Zur Herstellung löst man gleiche Theile Arsenigsäuregrünspan in Wasser und mischt die concentrirten Lösungen siedend heiss mit einander. Es bildet sich sofort ein flockiger olivengrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer, während die Flüssigkeit freie Essigsäure enthält. Wenn der Niederschlag in der Flüssigkeit ruhig stehen bleibt, so wird er dicht und krystallinisch; zugleich bilden sich grüne Stellen, welche nach und nach grösser werden, bis er nach einigen Stunden vollständig in eine intensiv grüne, körnig krystallinische Masse übergegangen ist. Das gebildete Schweinfurtergrün wird abfiltrirt und gewaschen. — Sattler hat die Bildung des Schweinfurtergrüns mikroskopisch verfolgt (J. 1888).

Zink- und Cadmiumverbindungen.

Zinkweiss, Zinkoxyd, ZnO , erhält man durch Erhitzen von Zink an der Luft, auch direct aus den Erzen. Man verwendet meist Retorten, welche denen der Gasfabriken ähnlich sind und zu 8 bis 18 in zwei rückwärts zusammenstossenden Reihen in einem Flammofen liegen. In die bis zum Weissglühen erhitzten Retorten wird Zink gebracht; dasselbe verwandelt sich in Dämpfe, welche beim Austritt aus der Retorte einen bis auf 300° erhitzten Luftstrom treffen und dadurch zu Zinkoxyd verbrennen. Dasselbe wird durch einen Luftstrom in Kammern geführt, in welchen es sich allmählich abzuscheiden beginnt.

Freitag empfiehlt Retorten (Fig. 526) von ovalem Querschnitt, welche an der Vorderseite mit abnehmbaren Deckeln verschlossen, am hinteren Ende dagegen für den Austritt der Zinkdämpfe geöffnet sind. Jede Retorte wird mit Rohzink beladen und von aussen bis zur Weissgluth erhitzt. In dem Deckel befindet sich eine Oeffnung zum Durchstecken eines Flammrohres C , welches der Austritt der Dämpfe bewirkt. Die Retorte aus dem Generator von B wird mit Koksgase zugeführt. Es wird ein besonderes Luftzuführungsrohr E , welches durch den Kanal D mit der

Fig. 526.

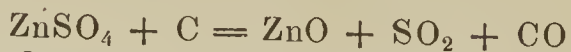


Luft verbunden ist, in den Deckel der Muffel eingeschaltet, am zweckmässigsten in das Gasflammrohr C . Durch die hierdurch bewirkte reichliche Luftzufuhrung wird erreicht, dass eine schnellere Oxydation des Zinkes, wie auch eine vollständige Verbrennung der unreinen Koksgase stattfindet. Das erhaltene Product ist vollkommen rein. (J. 1888.)

Bei der directen Darstellung von Zinkweiss aus den Erzen wird das geröstete Erz auf dem Roste eines Ofens, der mit Koks oder Anthracit beschickt ist, zum Glühen gebracht, wobei unter den Rost ein Luftstrom geführt wird. Man leitet die entweichenden Dämpfe durch eine Kammer, in welchen sie unter Luftzutritt stark erhitzt werden, wobei das Zink vollständig zu Zinkoxyd verbrennt, nach den Niederschlagskammern. (J. 1894, 310.)

Nach dem Verfahren von Schnabel (J. 1880) wird der Blei, Silber, Kupfer u. dgl. enthaltende Zinkstaub in bleiernen Gefässen mit einer concentrirten Lösung von kohlenensaurem Ammonium in Ammoniakwasser digerirt. Die dadurch erhaltene ammoniakalische Zinklösung wird nach dem Ausfällen des Kupfers durch Zink ausgefällt, destillirt, und das erzeugte Zinkcarbonat durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt. Die in den bleiernen Gefässen zurückbleibenden Silber und Blei haltigen Oxyde werden behufs Gewinnung des Silbers

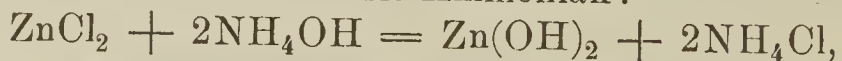
beim Treibprocess zugeschlagen. — Um nach Hampe und Schnabel (J. 1897) eine glatte Glassetzung nach der Formel



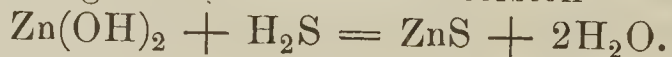
zu erzielen, ist es nothwendig, dass das Zinksulfat entwässert wird, dass die Mischung aus Holzkohle ausserordentlich innig ist und dass eine Temperatur von 650° möglichst anwesend innegehalten wird. — Hampe (J. 1898) empfiehlt ferner in derselben Weise zinkoxydhaltige Mineralfarben herzustellen.

Kohlensaures Zink empfiehlt Hinsberg als Farbstoff; er fällt eine Lösung von Zinkvitriol mit Ammoniumcarbonat (J. 1887).

Zur Herstellung von phosphorescirendem Schwefelzink empfiehlt Henry (J. 1893) ein reines Zinksalz mit Ammoniak:



löst den so gebildeten Zinkoxydhydrat-Niederschlag, ohne ihn von der Flüssigkeit, welche Chlorammonium enthält, zu trennen, wieder in überschüssigem Ammonium zu lösen und fällt die erhaltene Lösung durch Schwefelwasserstoff



Das erhaltene Schwefelzink wird ungefähr 1/2 Stunde hindurch in einem Porzellantiegel geglüht.

Zinkvitriol, Zinksulfat, schwefelsaures Zink, auch weisser Vitriol, Galitzenstein, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Verwittern von Zinkblende und beim Auslaugen zinkhaltiger Erze; letztere werden mit heissem Wasser ausgelaugt, so dass bei Abkühlen der Lösung Zinkvitriol auskrystallisirt. In entsprechender Weise wird auch aus zinkhaltigen Pyritabbränden erhalten, sowie durch Lösen von Zinkabfällen in Schwefelsäure.

Mit einer Lösung von Schwefelbaryum gefällt, bildet das Zinksulfat ein Gemisch von Schwefelzink und Baryumsulfat, welches nach dem Glühen und Pulvern als Weissersatz unter dem Namen Lithopone oder Zinkolith vielfach Anwendung findet. Zur Gewinnung einer guten lichtbeständigen Farbe wurde von Cawley (J. 1898) eine siedende, möglichst concentrirte Zinksalzlösung mit einer concentrirten Schwefelbaryumlösung versetzt. Zu dem Niederschlag wurde 0,5 Proc. frisch gefälltes Zinkoxydhydrat und fein gepulvertes Kochsalz gefügt. Der Niederschlag wurde getrocknet auf etwa Bohnengrösse zerkleinert, mit 3 Proc. Chlorammonium vermischt und gegläht. Neuerdings wird die Lösung nur erwärmt, der Niederschlag von ZnSBaSO_4 ohne Zusatz von Magnesia und Chlorammonium bei mässiger Temperatur geglüht (J. 1898, 4).

Zur Herstellung von Sulfopone fällt Steinau (J. 1894) Zinksulfat mit Schwefelcalcium:



Das Schwefelcalcium wird in löslicher Form dadurch erhalten, dass 50 Th. Schwefelblüthe mit 50 Th. Aetzkalk in 1000 Th. Wasser gekocht werden.

Als Zinkanhydrid oder Zinkbaryt bezeichnet Alberti (J. 1895) gewisse Stoffe, welche entstehen, wenn gemahlener Zinkvitriol mit der äquivalenten Menge Kreide oder Witherit innigst gemischt und in geeigneten Oefen mehrere Stunden lang mässigen Glühhitze ausgesetzt wird.

Chlorzink, ZnCl_2 , erhält man durch Auflösen von Zinkabfällen in Salzsäure; die erhaltene Lösung wird bis zum Syrup abgedampft. Oder auch durch Zersetzen der aus zinkhaltigen Pyritabbränden erhaltenen Zinkvitriollösung mit Chlornatrium; Glaubersalz krystallisirt heraus. Wasserfreies Chlorzink entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von Zinkvitriol und Kochsalz: $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{ZnCl}_2$ bei Chlorzink sublimirt.

Anwendung. Chlorzink dient besonders zum Conserviren der hölzernen Eisenbeschläge, ferner statt Schwefelsäure zum Läutern von Oel, Herstellung von Pergamentpapier. Das sogenannte Löthsalz ist eine Verbindung von Chlorzink mit Salmiak ($2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$).

Chlorzinkoxydchlorür, dadurch erhalten, dass man in flüssiges Chlorzink (oder Eisen- oder Zinkchlorür) Zinkweiss einrührt, ist von Sorel als plastische Masse (Metallkitt, Zahnkitt) benutzt worden.

Cadmiumfarben, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cadmiumsalzlösungen hergestellt werden, bestehen alle aus Einfachschwefelcadmium, in verschiedenen physikalischen Zuständen. Diese Farben sind vollständig lichtbeständig und für die Oelmalerei zu empfehlen.

Richards (J. 1898) empfiehlt für die Herstellung von Cadmiumgelb Cadmiumanode in einer auf 75° erwärmten 10proc. Lösung von Natriumhyposulfit. Röpper (1899) verwendet Elektroden aus Cadmium und als Elektrolyt eine etwa 10proc. Natriumhyposulfitlösung. Durch die Lösung sendet man einen Wechselstrom. Dabei wird an jeder Elektrode, so lange sie Anode ist, unlösliches Schwefelcadmium gebildet, und an derselben Elektrode, so lange sie Kathode ist, Wasserstoff frei wird.

Buchner (J. 1891) unterscheidet 4 Modificationen von Schwefelcadmium; zwei davon (α und β) bilden den Farbstoff des Handels. Die α -Modification bildet einen schweren Niederschlag und entsteht durch Fällung von Cadmiumsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff in neutralen oder schwach sauren Lösungen. Die Farbe ist rein citronengelb, mit Oel angerieben sehr stark deckend; mit Weiss gemischt rein gelb, nicht röthlich gebend. Durch nascirenden Wasserstoff geht es in die β -Modification über. Mit Schwefelpulver gemengt und geglüht geht es teilweise in die Modification δ über. Sowohl in trockenem als auch in feuchtem Zustande unter Wasser wird diese Modification unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft zu kohlensaurem Cadmium oxydirt, wenn auch sehr langsam. Mit Oel angerieben findet unter dem Einflusse des Lichtes eine Oxydation nicht statt. Im Dunkeln ist diese Abart unveränderlich. Beim Erhitzen wird die gelbe Modification zuerst dunkelgelb, dann orange, prachtvoll carmoisinroth, zuletzt dunkelvioletthroth. Nach Entfernung der Wärmequelle wird das Product durch alle Töne rückwärts wieder hellgelb. Bei längerem Erhitzen an der Luft kann das Product einen bräunlichen Ton annehmen, herrührend von etwas entstandenem Cadmiumoxyd. Nach der Art und Dauer der Wärmeeinwirkung kann manchmal nach dem Erhitzen das Product roth bleiben und nicht mehr gelb werden. — β -Modification entsteht durch Fällung von Cadmiumsalzen in stark sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff. Die Farbe ist mennigfarbig, von grosser Leuchtkraft; mit Oel angerieben stark deckend; mit Weiss gemischt roth, gelbbliche Farbentöne gebend. Mikrokristallinisch, wahrscheinlich hexagonale Formen. Diese Abart kommt als Greenokit in der Natur vor. Bei der Lösung in Säuren geht diese zuerst in die gelbe über; ebenso wird bei starkem und langem Erhitzen oft ein Uebergang zur α -Modification nach dem Abkühlen bemerkbar. Wenn sie keine α -Modification enthält, wird sie wahrscheinlich weder trocken noch feucht durch den Luftsauerstoff unter Einwirkung des Lichtes oxydirt und bleibt unverändert. Im Dunkeln, sowie mit Oel angerieben dem Lichte ausgesetzt bleibt die β -Modification unverändert. Bei kurzem Erhitzen wird diese Abart dunkelcarmoisinroth, dunkelvioletthroth, um nach Entfernung der Wärmequelle wieder zurück bis zum gelben zu gehen.

Bleiverbindungen.

Bleioxyd, PbO . Man unterscheidet Massicot und Bleiglätte (vgl. J. 1841). Massicot (gelbes Bleioxyd, Glasmacherglätte) ist gelb, häufig mit einem Ueberschusse des Röthlichen, welches durch Erhitzen von Bleicarbonat, meist aber durch Erhitzen von Blei auf einem Flammherd gewonnen wird. Es schmilzt in der Rothglühhitze leicht zu einer glasartigen Masse, dem Bleiglas, welches aber meist ein Gemisch von gelbem Bleioxyd mit kieselsaurem Blei ist. Die Bleiglätte ist geschmolzenes amorphes Bleioxyd und wird als Hüttenproduct bei dem Silberverhüttungsprocesse beim Abtreiben des Reichbleies gewonnen (S. 266). Durch Auslaugen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak kann sie von dem beigemengten Kupferoxyd getrennt werden.

Bleioxyd absorbirt aus der Luft Kohlensäure, schmilzt leicht mit Kieselsäure und Silicaten zu leicht schmelzbaren Gläsern. Es löst sich in Essigsäure, Salpetersäure, sehr verdünnter Salz-

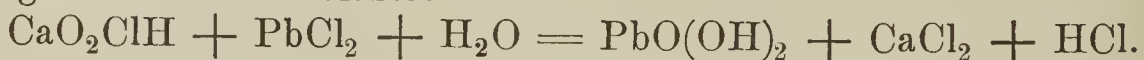
säure, auch in Kali- und Natronlauge; in kohlensauren Alkalien ist es unlöslich. Es wird verwendet zur Darstellung von Krystallglas, Flintglas und Strass, zu Glasuren und als Flussmittel für Porzellan- und Glasmalerei, zur Bereitung von Firnissen, von Bleipflaster (Blei-Oleat), von Mennige und essigsaurem Blei.

Mennige, Minium, Pb_3O_4 oder Pb_4O_5 , erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von Bleioxyd unter Umrühren bei Luftzutritt. Zuweilen erzeugt man die Mennige aus Bleioxyd, welches man aus Blei in dem Flammofen selbst dargestellt hat. Diejenige Sorte, die Orangemennige (Pariserroth, Mineralorange, Goldsatinnober, Zinnober) erhält man durch Rösten von Bleiweiss bei oxydirender Flamme und kaum zur Rothglühhitze gesteigerten Temperatur; sie ist lockerer als die aus Bleioxyd dargestellte Mennige und besitzt eine weit lebhaftere Farbe.

Mennige enthält nach Löwe oft Bleioxyd und kohlensaures Blei, welche beide bei längerem Erwärmen und schliessliches Kochen mit einer 10- bis 12proc. Bleinitratlösung entfernt werden können. So gereinigte Mennige gibt beim Behandeln mit reiner verdünnter Salpetersäure 25,4 bis 25,7 Proc. Bleisuperoxyd, entsprechend der Formel Pb_4O_5 . Durch fortgesetztes vorsichtiges Erhitzen bildet sich Pb_3O_4 . — Bei der Mennigbildung ist somit nicht nur die Temperatur, sondern auch die Zeitdauer des Brennens zu berücksichtigen. So lange die Mennige noch freies Bleioxyd enthält und die Farbe im gereinigten Zustande der Zusammensetzung Pb_4O_5 entspricht, liegt die Gefahr des Umschlagens des Brandes viel weniger nahe, als bei der Zusammensetzung Pb_3O_4 (J. 1889, 488). Sie ist zuweilen mit Theerfarben geschönt (J. 1889, 489).

Anwendung. Zur Fabrikation des Bleiglasses, zur Darstellung von Kitt für Glas und als Farbmittel.

Bleisuperoxyd, PbO_2 , bleibt beim Behandeln der Mennige mit Salpetersäure als braunes Pulver zurück. Nach Lyte (J. 1884) bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Chlorkalk auf Chlorblei in wässriger Lösung Bleioxyd nur langsam nach der Formel:

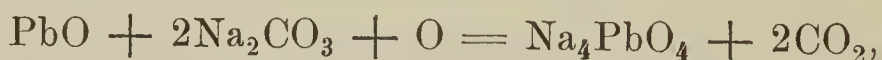


Beim Erwärmen des Gemisches entwickelt sich Chlor. Um dies zu vermeiden, wird Chlorblei, in heisser Chlorcalciumlauge gelöst, in ein Gemisch von Chlorkalk und Wasser- oder Milchmilch gegossen:

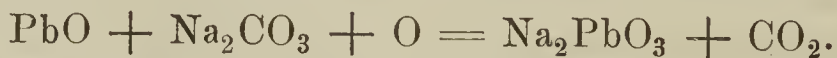


Man erhält ferner Bleisuperoxyd, wenn man in ein Gemisch von 2 Mol. Chlorblei 3 Mol. Kalkhydrat Chlor einleitet.

Bleisuperoxyd lässt sich ferner elektrolytisch nach dem Verfahren von Luckow (S. 653) herstellen, sowie aus Plumbaten. Naef (J. 1893) setzt Bleioxyd mit Alkalinitrat und erhitzt das Natriumplumbat mit Wasser, wodurch Bleisuperoxyd ausgeschieden wird. Meist werden die Plumbate durch Erhitzen mit Alkalien mit Bleioxyd im Luftstrome dargestellt. So verwendet die Chem. Fabrik Bettenhausen (J. 1894) zur Darstellung der Orthoplumbate auf 1 Mol. Bleioxyd 2 Mol. Alkalicarbonat:



zur Darstellung der Metaplumbate dagegen gleiche Moleküle Bleioxyd und Alkalicarbonat:



Die zur Bildung der Alkaliplumbate geeignete Temperatur liegt unter, aber nahe dem Schmelzpunkt der betreffenden Alkalicarbonate, so dass eine sorgfältige Regulirung der Temperatur nöthig ist. — Alkaliplumbate zerfallen mit Wasser:



oder

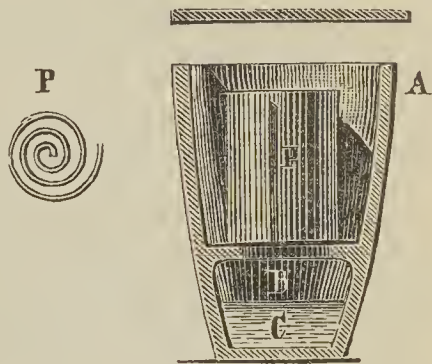


Bleiacetat, Bleizucker, essigsaures Blei, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert in vierseitigen Säulen, welche sich in 1,66 Th. Wasser und 8 Th. Alkohol lösen. Es löst Bleioxyd in Essig und lässt krystallisiren.

Anwendung. In der Färberei, zur Bereitung der essigsauren Thonerde (Aluminium-Rothbeize), bei der Firnisbereitung und zur Darstellung von Farbstoffen, namentlich von Weiss und Chromgelb.

Bleiweiss, basisches Bleicarbonat, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Beim holländischen Verfahren wird Blei in Berührung mit Essigdämpfen, Kohlensäure und Sauerstoff bei niedriger Temperatur in Bleiweiss verwandelt. Das Blei in dünnen, spiralförmig gewundenen Blechen in irdene, glasierte Töpfe (Fig. 527) gebracht, auf deren Boden sich mit Bierhefe gemischter Essig befindet; die Töpfe werden mit Bleiplatten bedeckt und in Lohe o. dgl. eingegraben. Durch die eintretende Gährung wird die Temperatur erhöht, der Essig verdampft, und dadurch in Mitwirkung des Sauerstoffs basisches Bleiacetat, $(\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$, gebildet, welches durch die eintretende Kohlensäure in Bleiweiss und neutrales Bleiacetat übergeführt wird. — Walton (J. 1875) will die Töpfe auf Wagen zwischen den Lohbeeten anbringen.

Fig. 527.



Die eigenthümliche Rothfärbung, welche Bleiweiss, nach dem holländischen Verfahren dargestellt, zuweilen zeigt, ist nach Krämer (1872) eine Folge fehlerhafter Darstellung und des Mangels an Kohlensäure; der rothfärbende Stoff selbst ist eine dem Bleisuboxyd sehr nahe liegende Verbindung.

Bei dem Kammerverfahren oder dem deutschen Verfahren¹⁾ werden geschlossene Kammern benutzt, deren Boden eine mit durchlöchernten Dielen bedeckte Kufe ist, in welcher sich erwärmter Essig befindet, so dass die Essigdämpfe in die Kammern eintreten. Die aufgehängten Bleibleche werden so allmählich in Bleiweiss verwandelt. Das Rohproduct wird von dem Gehalte an Bleiacetat durch Auswaschen von dem überschüssigen Blei durch Schlämmen befreit. In neuerer Zeit wird die Zuleitung von Wasserdampf, Essig und Kohlensäure in die Kammern geregelt. Oder man bringt eingekörnte, mit 1 bis 1,5 Proc. Essig befeuchtete Blei in die, vom Boden aus mit Dampf auf ungefähr 35° erwärmten Fächer eines hölzernen Kastens, in welchen ein Strom von Kohlensäure und Dampf geleitet wird, um die Atmosphäre im Innern und die Bleibleche eben feucht zu halten. Nach 10 bis 14 Tagen ist die Umwandlung vollendet. Das rothe Bleiweiss wird wie gewöhnlich gewaschen, geschlämmt, in einer Filterpresse von der Flüssigkeit getrennt und zuletzt getrocknet.

Nach dem englischen Verfahren wird Blei in einem Kessel geschmolzen, in welchem es auf die Sohle eines grossen Flammofens fliesst, zu welchem ein Gebläse während Luft führt. Die so erhaltene fein zertheilte Bleiglätte wird mit 1 Proc. Wasser aufgelösten Bleizuckers befeuchtet und hierauf in Tröge gebracht, welche verschlossen und unter einander verbunden sind. Dann wird durch die Bleiglätte ein Strom von Kohlensäure geleitet, welche in einem Flammofen durch Verbrennung von Koks erzeugt wird. Durch eine Dampfmaschine bewegte Krücken rühren das Blei beständig um, wodurch die Verbindung der Kohlensäure mit dem Oxyd begünstigt wird.

Das französische Verfahren nach Thénard und Roard besteht darin, die Bleiglätte in Essigsäure aufzulösen, um eine Lösung von basischem Bleiacetat (Bleiessig), $(\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$, zu erzeugen. Durch Einleiten von Kohlensäure werden das Blei als Bleiweiss ausgefällt, während neutrales Bleiacetat in Lösung zurückbleibt. Indem man die zurückbleibende Lösung von Neuem mit Bleiglätte behandelt,

1) Vgl. J. 1881, 361; 1882, 451; 1883, 443; 1884, 403; 1885, 320; 1886, 348; 1887, 592; 1888, 516; 1890, 561; 1891, 502; 1892, 391; 1894, 537.

bildet sich wieder basisches Bleiacetat (Bleiessig), aus welchem durch Kohlensäure abermals 2 Mol. Bleioxyd als Bleiweiss ausgefällt werden. — Nach Sand (J. 1898) wird durch basisches Bleiacetat Kohlensäure hindurchgeblasen, bis man einen Niederschlag von basischem Bleicarbonat erhält. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die helle normale Acetatlösung abgezogen und eine neue Ladung basischem Bleiacetat in den Behälter gebracht. Die neue Ladung wird mit dem erhaltenen Niederschlag durch gründliches Aufrühren vermischt und darauf das Ganze in derselben Weise nochmals mit Kohlensäure behandelt. Man verwendet Kalkgase, auch wohl die Kohlensäure, welche sich bei der Gährung des Mostes, der Würze und Branntweinmaische entwickelt, oder benutzt, z. B. bei Brohl, das dort entströmende Kohlensäuregas.

Nach Kubel hat eine mässig concentrirte Lösung von essigsaurer Magnesia die Eigenschaft, Bleioxyd sehr rasch in Bleihydrat zu verwandeln und zum grössten Theile zu lösen, dass die Lösung alkalische Reaction zeigt. Aus der Lösung wird das Blei mittels Kohlensäure als Bleiweiss gefällt, während eine von Blei nahezu freie Magnesiumacetatlösung zurückbleibt, welche wiederum zur Lösung von Bleioxyd Verwendung finden kann. Das auf diese Weise hergestellte Bleiweiss soll dem nach dem französischen Verfahren hergestellten am besten mindestens gleichkommen, nicht krystallinisch, leicht zerreiblich und von vorzüglichem Glanzkraft sein.

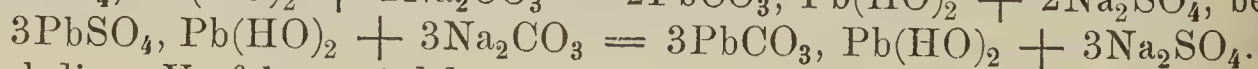
Zur Bleiweissherstellung löst Löwe (J. 1888) 50 Th. neutrales essigsaurer Blei oder 43,6 Th. neutrales salpetersaurer Blei in 250 bis 300 Th. Wasser und fügt nach und nach 28 Th. festes doppeltkohlensaures Natrium unter Umrühren hinzu, oder eine Auflösung von 8 Th. wasserfreier Soda in 8 Th. Wasser und fügt darauf 9 bis 10 Th. doppeltkohlensaures Natrium hinzu, lässt den Niederschlag von kohlensaurem Blei absetzen und zieht die überstehende Flüssigkeit ab, rührt den Niederschlag mit etwa gleichviel Wasser auf, lässt absetzen und zieht die zweite Flüssigkeit nochmals ab. — 25 Th. Bleizucker löst man in 100 bis 150 Th. Wasser und fügt der Lösung 15 Th. feingeriebene gute Bleiglätte hinzu. Man lässt unter zeitweisem Umschwenken, bei gewöhnlicher Temperatur 8 bis 10 Stunden stehen, wozu Wärme noch kürzer, bis alle Bleiglätte gelöst, d. i. nur ein geringer weisser Rückstand am Boden sitzt. Man zieht die Flüssigkeit behutsam von dem Bodensatz ab und gibt sie unter Umrühren zu dem einfachkohlensauren Blei. Nach gutem Vermischen lässt man das auf diese Art gebildete Bleiweiss sich absetzen, zieht die geklärte Flüssigkeit nach einiger Zeit ab, presst das Bleiweiss scharf unter der Presse aus, fängt die von diesem ablaufende Flüssigkeit auf und vereinigt dieselbe mit dem abgezogenen Antheil. Diese gesammelte Flüssigkeit enthält den regenerirten Bleizucker und dient, wieder mit 15 Th. Bleiglätte versetzt, zur Herstellung neuer Mengen einfachkohlensauren Bleies in Bleiweiss.

Arthur (J. 1895) will eine Lösung von Bleioxyd in alkalischem Natrontartrat mit Kohlensäure fällen.

Nach Bronner werden 3 Mol. frisch gefälltes Bleisulfat mit 2 Mol. Natronlauge erwärmt, wobei sich das basische Sulfat 2PbSO_4 , $\text{Pb}(\text{HO})_2$ bildet nach folgender Gleichung:



Durch Erwärmen mit einer Lösung von Natriumcarbonat geht das Sulfat leicht in Bleiweiss über:



Durch dieses Verfahren wird das in den Kattundruckereien bei der Bereitung der Rothbeize (mordant rouge) als Nebenproduct abfallende Bleisulfat in verkäufliches Bleiweiss umgewandelt.

Zeitler (J. 1892) behandelt Bleisulfat mit Soda und das erhaltene PbCO_3 mit Natronlauge zur Bildung von PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Bleiweiss will Tibbits elektrolytisch herstellen. Das elektrolytische Bad wird durch Auflösung von je 225 g Natriumnitrat und Ammoniumnitrat in 1 Liter Wasser und darauffolgende Sättigung der so erhaltenen Lösung mit Kohlensäure hergestellt und in grosse hölzerne Behälter von etwa 40 cm Breite, 50 cm Länge

75 cm Tiefe gebracht, über welche Metallstangen quer gelegt werden, an denen flache Bleiplatten von etwa 40 cm im Geviert und 2 bis 3 cm Dicke hängen. Platten werden wechselweise mit dem positiven und negativen Pol einer Dynamomaschine verbunden. Während der elektrische Strom auf dieselben wirkt, wird durch den Boden des Behälters ein Strom von Kohlensäure eingeführt, so Bleihydrat, so schnell wie dasselbe sich bildet, zu fällen (J. 1884, 402; 562).

Stevens (J. 1893) will eine Bleisalzlösung unter Verwendung einer Bleianode ableiten von Kohlensäure elektrolytisch zerlegen. Browne (J. 1893) will eine Anode in Alkalinitrat anwenden.

Für elektrolytischen Herstellung von Bleiweiss und ähnlicher unlöslichen Verbindungen verwendet Luckow (J. 1897) als Elektrolyte Salzlösungen im Verhältniss elektrolytischer oder hydrolytischer, oder hydrolytischer und elektrolytischer Mischung. Die Mischung der Salze erfolgt so, dass zur Darstellung von Salzen im Verhältniss etwa 80 Proc. der Mischung Salze solcher Säuren sind, welche mit dem Anodenmetall eine leicht lösliche Verbindung bilden würden, und etwa 20 Proc. der Mischung Salze solcher Säuren sind, welche mit dem Anodenmetall eine schwerlösliche Verbindung bilden würden; z. B. dient für Bleiweiss als Elektrolyt die 1 $\frac{1}{2}$ proc. Lösung einer Mischung von 80 Th. Natriumchlorat mit 20 Th. Natriumcarbonat. Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei. Der Elektrolyt ist schwach alkalisch. Die Stromspannung ist 2 Volt. Die Stromstärke ist 50 Amp. Stromdichte 0,5 Amp. auf 1 qd. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt alkalisch erhalten und vorsichtig Wasser und Kohlensäure zugeführt.

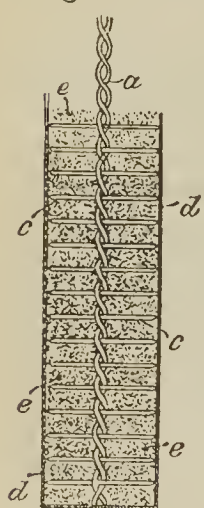
Die Elektrochemische Industriegesellschaft (J. 1898) ändert das Verfahren dahin ab, dass nur eines der beiden Salze in einem hohen Verdünnungsgrad verwendet wird, das andere Salz dagegen concentrirt, und zwar in der Concentration besten Leitfähigkeit; dadurch wird der Energieverbrauch verringert. Zur Darstellung von Bleiweiss enthält z. B. ein Gefäss 60 l einer Lösung von 7 Proc. Natriumchlorat und 0,011 Proc. Natriumcarbonat. 10 Anoden und 11 Kathoden von Oberfläche etwa 20 \times 30 cm hängen mit 1,5 cm Abstand von einander im Bad. Während der Elektrolyse wird aus feinen Rohrspitzen aus isolirendem Material Kohlen in die Flüssigkeit eingeblasen, wodurch einestheils Circulation der Flüssigkeit, andertheils die Erneuerung des Fällungssalzes stetig bewirkt wird. Dann ist bei einer Stromdichte von 0,5 Amp. auf 1 qdc Anode die Spannung ungefähr 1,25 bis 1,3 Volt bei Temperatur von 15 bis 17°.

Um das Verfahren auch für Rohstoffe und Abfälle zu verwenden, bestehen nach Luckow (1899) die Elektroden aus den sog. Elektricitätsleitern I. Klasse, d. h. aus solchen Körpern, welchen eine metallische Leitfähigkeit eigen ist. Die Elektroden haben die Form von Platten, wobei die Circulation des Elektrolyten (Ionenbewegung) am besten zu begünstigen ist. Beispielsweise werden Drahtgeflechte bez. -netze etwa in netzartiger Form mit möglichst engen Maschen in Abständen von etwa höchstens 1 cm bis etwa 5 cm langen, an den Enden etwas zugespitzten Drähten dergestalt besetzt, dass die Netze in ihrer Mitte die Geflechte bez. Netze senkrecht durchqueren und dort fest sitzen. Die als Ausgangsmaterialien zu verwendenden Oxyde, Salze, Metalle werden in weniger fein vertheiltem Zustande (als Pulver, Staub, gekörnt, als Schmelzen, Graupen u. s. w.) mit dem passend gewählten Elektrolyten zu einem dicken, Brei angerührt und in diesem Zustande, nach der Art des Schmierens der Elektroden für elektrische Sammler mit wirksamer Masse, in die Elektrodengerüste fest eingesetzt. Damit die Teigmassen nicht aus den Gerippen herausfallen können und ein fester Zusammenhang der Füllmasse mit ihrem Träger gesichert wird, werden die so

beschickten Gerüste, wie Fig. 528 zeigt, mit einem möglichst straff eingespannten aus flüssigkeitsdurchlässigem, porösem und nicht metallisch leitendem Material (tuch) umgeben.

Zur Darstellung von Bleiweiss dient als Elektrolyt die $1\frac{1}{2}$ bis 2proc. wässrige einer Salzmischung, welche zu $\frac{2}{3}$ aus Natriumchlorat und zu $\frac{1}{3}$ aus Natriumcarbonat besteht.

Fig. 528.



der Elektrolyt ist schwach alkalisch. Die Anodengerüste bestehen aus platinirtem Hartblei und die Kathodengerüste aus Weichblei oder Hartblei. Die Füllung der Anodengerüste besteht aus Bleistaub oder Bleiglätte, der Kathodengerüste aus Bleispath. Sollte die Kathodenbeschickung während der Elektrolyse nicht die erforderlichen Mengen Kohlensäure liefern, so wird letztere in den Elektrolyten zugeführt. — Zur Darstellung von basischem Bleiweiss (Chromorange) und Blei dient als Elektrolyt die $1\frac{1}{2}$ - bis 2proc. wässrige Lösung einer Salzmischung, welche zu je $\frac{2}{3}$ aus Natriumchlorat und $\frac{1}{3}$ aus Natriumchromat besteht. Der Elektrolyt ist mit Natriumhydrat schwach alkalisch gemacht. Die Anodengerüste bestehen aus platinirtem Hartblei, die Kathodengerüste aus Weichblei oder Hartblei. Die Füllung der Anodengerüste besteht aus Bleistaub oder Bleiglätte, der Kathodengerüste aus Bleierz oder Phönicit. Sollte die Kathodenbeschickung während der Elektrolyse nicht die erforderlichen Mengen Chromsäure liefern, so wird letztere in den Elektrolyten zugeführt.

Beiley (J. 1899) will elektrisch verdampftes Blei durch Wasser und Kohlensäure in Bleiweiss überführen.

Von den in den Töpfen behandelten Bleiblechen erhält man das sog. Schieferweiss, welches in dünnen Platten in den Handel kommt. Diejenigen Bleiplatten, mit denen die Töpfe zugedeckt waren, bekommen eine dickere Kruste, aus denen das gewöhnliche Bleiweiss gewonnen wird. Kremser Weiss ist reines Bleiweiss, mittels Gummiwasser in Täfelchen gegossen. Perlweiss ist mit etwas Berlinerblau oder Indigo oder auch blauen Theerfarben vermischt. Grüneberg u. A. fanden das im Handel vorkommende Bleiweiss zusammengesetzt aus basischem Blei und 1 Mol. Bleihydrat $2\text{PbCO}_3 + \text{Pb(OH)}_2$ mit 86,3 Proc. Bleioxyd und 11,4 Proc. Kohlensäure. 100 Th. käufliches Bleiweiss von verschiedener Bezugsart enthält:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Bleioxyd	83,77	85,93	86,40	86,25	84,42	86,72	86,5	86,5
Kohlensäure . . .	15,06	11,89	11,53	11,37	14,45	11,28	11,3	11,2
Wasser	1,01	2,01	2,13	2,21	1,36	2,00	2,2	2,2

1. Kremserweiss. 2. Gefälltes Bleiweiss aus Magdeburg. 3. Harzer Bleiweiss. 4. Kremserweiss. 5. Kohlensaures Blei, durch Nachahmung des holländischen Verfahrens von H. Stetter selbst erzeugt. 6. Bleiweiss aus Offenbach. 7. Bleiweiss aus Klagenfurt. 8. Engländer Bleiweiss nach dem holländischen Verfahren dargestellt.

Ein durch Fällung erhaltenes lockeres, krystallinisch-körniges, mithin an Bleicarbonat reicheres Bleiweiss deckt weniger, als ein nach der holländischen Methode bereitetes, dichtes. Es scheint, als ob die Deckkraft des Bleiweisses mit dem grösseren Gehalte an Hydrat zunimmt mit dem Gehalt an Bleicarbonat abnehme.

Man versetzt das Bleiweiss oft mit Schwerspath, schwefelsaurem Blei, ferner mit Wismuth, Kreide, Gyps oder Thon. Die Mischungen von Bleiweiss und Schwerspath oder Baryt führen im Handel folgende Namen: Venetianerweiss mit 50, Hamburgerweiss mit 60 und Holländisch Weiss mit 80 Proc. Baryumsulfat.

Verwendung: Malerfarbe, zu Kitt, Leinölfirnis, zur Darstellung der Mennige; jedoch hat es den Nachtheil, dass es durch Schwefelwasserstoff ausserordentlich leicht in Schwefelblei umgewandelt wird.

Bleisulfat, PbSO_4 , wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Aluminiumsulfats aus Alaun und Bleizucker erhalten, welches seines geringen Deckungsvermögens wegen anstatt Bleiweisses Anwendung finden konnte. Vielleicht hilft hier Bronner's Verfahren, bez. die Herstellung von Chromgelb (J. 1891, 470). Bleisulfat als Bleiweissersatz wird aus Erzen hergestellt (J. 1890, 563; 1891, 503).

Basisches Chlorblei. Das von Pattinson als Ersatzmittel des Bleiweisses geschlagene basische Chlorblei wird dargestellt, indem man eine heisse Lösung von Chlorblei mit einem gleichen Volumen gesättigten Kalkwassers vermischt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, der gewaschen und getrocknet wird. Ganelin (J. 1891) handelt Chlorblei mit Magnesia:



Casseler Gelb und Turner's Gelb. Schmilzt man 1 Th. Salmiak mit 10 Th. Bleioxyd, erhält man eine gelbe, blättrig-krystallinische Masse, welche, fein zerrieben und gepulvert, das Casseler Gelb darstellt. Es soll nach der Formel $\text{PbCl}_2, 7\text{PbO}$ zusammengesetzt sein. Behandelt man Bleioxyd mit Kochsalzlösung, so scheidet sich weisses Bleioxyd ($\text{PbCl}_2, 5\text{PbO}$) ab, welches nach dem Schmelzen Turner's Gelb genannt wird. Bleifarben haben seit der Einführung des Chromgelbes keine Bedeutung mehr. —

Entmachung, betreffend die Einrichtung und den Betrieb der Bleifarben- und Bleizuckerfabriken. Vom 12. April 1886.

Auf Grund des § 120 Absatz 3 und des § 139a Absatz 1 der Gewerbeordnung hat der Reichsrath folgende Vorschriften über die Einrichtung und den Betrieb der Bleifarben- und Bleizuckerfabriken erlassen:

1. Sämmtliche Arbeitsräume der Anlagen, in welchen Bleifarben oder Bleizucker hergestellt werden, müssen geräumig und hoch hergestellt, kräftig ventilirt, feucht und rein gehalten werden. Das Eintreten bleihaltigen Staubes sowie bleihaltiger Gase und Dämpfe in dieselben durch geeignete Vorrichtungen verhindert werden.
2. Staub entwickelnde Apparate müssen an allen Fugen durch dicke Lagen von Filz oder Leinwand oder durch Vorrichtungen von gleicher Wirkung so abgedichtet sein, dass das Eindringen des Staubes in den Arbeitsraum verhindert wird. — Apparate dieser Art müssen mit Einrichtungen versehen sein, welche eine Spannung der Luft in denselben verhindern. Sie dürfen erst geöffnet werden, wenn der in ihnen entwickelte Staub sich abgesetzt hat und völlig abgekühlt ist.
3. Beim Trockenmahlen, Packen, Beschicken und Entleeren der Glätte- und Mennigebeuteln und bei sonstigen Operationen, bei welchen das Eintreten von Staub in den Arbeitsraum stattfinden kann, muss durch Absauge- und Abführungsvorkehrungen an der betreffenden Stelle die Verbreitung des Staubes in den Arbeitsraum verhindert werden.
4. Arbeitsräume, welche gegen das Eindringen bleihaltigen Staubes oder bleihaltiger Gase und Dämpfe durch die in den §§ 1 und 2 vorgeschriebenen Einrichtungen nicht vollständig geschützt werden können, sind gegen andere Arbeitsräume so abzuschliessen, dass in die letzteren keine Gase oder Dämpfe eindringen können.
5. Die Innenflächen der Oxydir- und Trockenkammern müssen möglichst glatt und sauber hergestellt sein. Die Oxydirkammern sind während des Behängens und während des Ausnehmens feucht zu erhalten. — Der Inhalt der Oxydirkammern ist, bevor die letzteren nach Beendigung des Oxydationsprocesses zum Zweck des Ausnehmens betreten werden, gründlich zu reinigen und während des Entleerens feucht zu erhalten. Ebenso sind Rohbleiweissräume während der Ueberführung nach dem Schlemmraum und während des etwaigen Lagerns feucht zu halten.
6. Beim Transporte und bei der Verarbeitung nasser Bleifarbenvorräthe, namentlich beim Schlemmen und Nassmahlen, ist die Handarbeit durch Anwendung mechanischer Vorrichtungen so weit zu ersetzen, dass das Verschmutzen der Kleider und Hände der dabei beschäftigten Arbeiter auf das möglichst geringe Maass beschränkt wird. — Das Auspressen von Bleiweiss darf nur vorgenommen werden, nachdem die in letzterem enthaltenen löslichen Bleisalze ausgeschieden sind.
7. In Anlagen, welche zur Herstellung von Bleifarben und Bleizucker dienen, darf kein Arbeiter die Beschäftigung und der Aufenthalt nicht gestattet werden. Arbeiter dürfen innerhalb derartiger Anlagen nur in solchen Räumen und nur zu solchen Verrichtungen zugelassen werden, welche sie mit bleiischen Producten nicht in Berührung bringen.
8. Der Arbeitgeber darf in Räumen, in welchen Bleifarben oder Bleizucker hergestellt werden, nur solche Personen zur Beschäftigung zulassen, welche eine Bescheinigung eines approbirten Arztes darüber beibringen, dass sie weder schwächlich, noch mit Lungen-, Nieren- oder Magenleiden oder mit Alkoholismus behaftet sind. Die Bescheinigungen sind zu unterschreiben und aufzubewahren und dem Aufsichtsbeamten (§ 139b der Gewerbeordnung) auf Verlangen vorzulegen. . . u. s. w. (vgl. J. 1886, 351; 1888, 520).

Chromverbindungen.

Zur Herstellung von Natriumdichromat, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ¹⁾, wird feingemahlener Eisenstein meist unter Zusatz von Kalk und Soda bei Luftzutritt geröstet.



¹⁾ Die Fabrikation von Alkalichromaten wurde Anfang der 80er Jahre ungefähr gleichzeitig von zwei deutschen Fabrikanten, Römer und Neuhaus, aufgenommen, nachdem die

Der Zusatz von Aetzkalk ist beim Arbeiten im Grossen unerlässlich, indem das Zusammenfliessen der Soda bei der zur Röstung erforderlichen hohen Temperatur hindert und der Masse eine poröse Beschaffenheit ertheilt, ohne welche der Zutritt der Luft zu den einzelnen Theilchen des Gemenges nur unvollkommen stattfinden würde. Man verwendet z. B. auf 4,5 Th. Erz 7 Th. gebrannten Kalk und 2,25 Th. Natriumcarbonat bez. 6 Th. Erz, 3 Th. Kreide und 3 Th. calcinirte Soda oder 9 Th. Chromerz, 3 Th. Kreide, 3 Th. Soda. (Vgl. J. 1886, 345; 1894, 535.) Im Allgemeinen erweisen sich Mischungen mit hohem Kalk- und niedrigem Sodagehalt am günstigsten und gelingt die beinahe vollständige Aufschliessung des Chromeisensteins selbst, wenn erheblich weniger Soda vorhanden ist, als der obigen Gleichung entspricht, in diesem Fall eine entsprechende Menge von Calciumchromat entsteht, wie dies Atcherley angedeutet hat. — Das Rösten wird in aus feuerfestem Material erbauten Flammöfen von verschiedener Bauart vorgenommen. Eine zweckentsprechende Construction zeigen nach Häussermann (J. 1893) Fig. 529 bis 534, welche einen geänderten Bicheroux-Ofen darstellen. Die aus dem Generator aufsteigenden

Fig. 529.

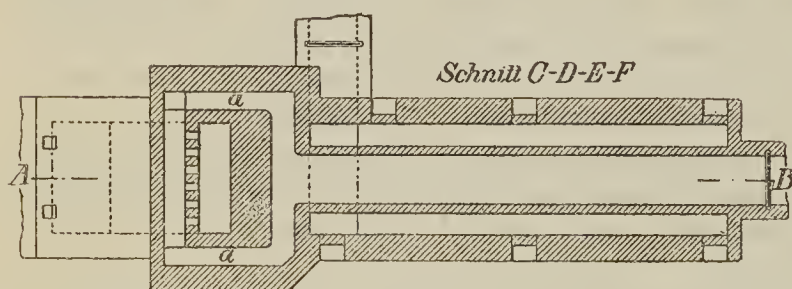


Fig. 530.

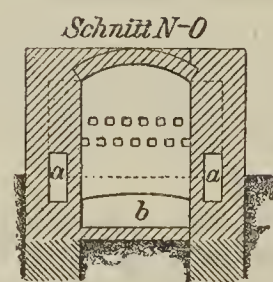
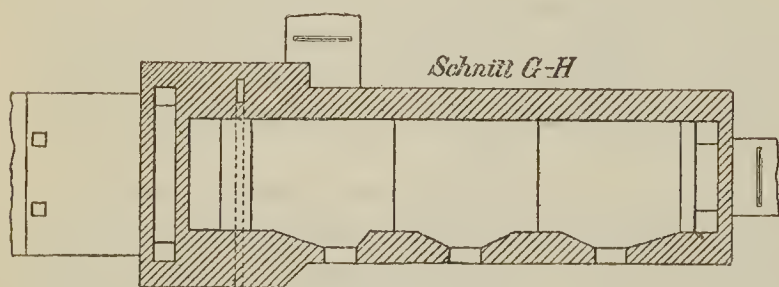
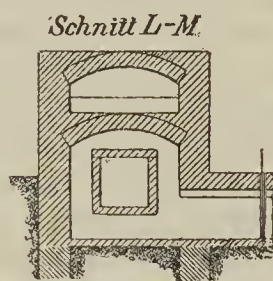


Fig. 531.

Fig. 532.

Fig. 533.

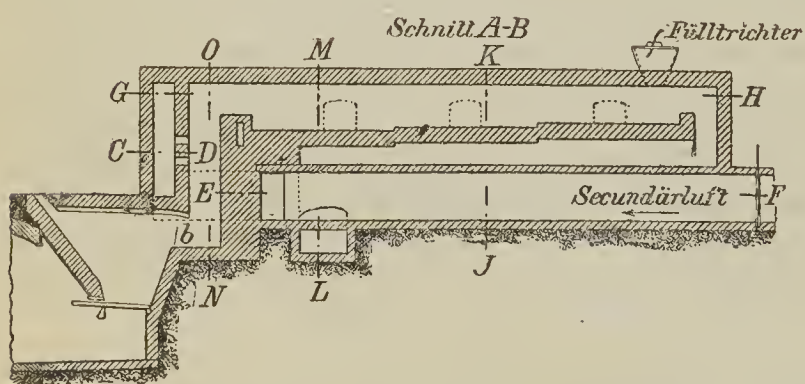
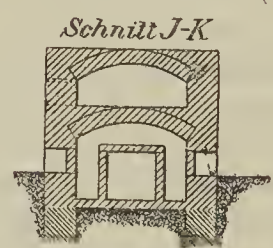


Fig. 534.



mischen sich in über demselben gebrachten Verunreinigungskammer durch zwei wagrecht zuströmenden, wärmen Secund- und verbrennen dem anstossenden einem Gewölbe spannten Flamm- welchen sie vor nach hinten ziehen, den grö Theil ihrer Wär das auf der Her 10 cm hoch lag Material abge An dem hinteren des Flammraumes den die Gase eine in der Her ausgesparte Oer abwärts und in darunter gele Kanal geführt welchem sie si der entgegenges

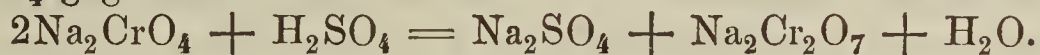
Richtung nach dem Schornstein zu bewegen. Hierbei umspülen sie die Seitenwände sowie die Decke des in der Längsachse des Ofens eingebauten Wärmespeichers und erhitzen die durch diesen einziehende Secundärluft vor ihrem Eintritt in die

Regeneration des bei der Alizarinfabrikation abfallenden Chromoxyds schon früher im Betrieb betrieben worden war. 1883 folgte dann die Silesia in Saarau, und 1888 die Chemische Fabrik Griesheim in Griesheim a. M.

ungskammer auf eine Temperatur von 300 bis 400°. Mit einem Aufwand von 45 hk guter Steinkohle können rund 25 hk Erz innerhalb 24 Stunden durchgesetzt en. — Zum Beschicken des Ofens wird zunächst $\frac{1}{3}$ der Tagesoperation auf der unter dem Fülltrichter gelegenen Terrasse ausgebreitet, von wo aus es nach 8 Stunden auf die mittlere Abtheilung und dann nach weiteren 8 Stunden auf die an die Feuerbrücke stossende Herdfläche gelangt, während der Rest der Post in entsprechender Menge nachgegeben wird. Die Temperatur soll an der Stelle, an welcher die Gase nach dem unteren Kanal abziehen, annähernd die Aluminiumschmelzhitze erreichen, während direct hinter der Feuerbrücke nicht erheblich unterhalb der Goldschmelzhitze liegen. Unter diesen Bedingungen geht der Oxydationsprocess auch bei geringem Sauerstoffüberschuss der Feuergase ziemlich lebhaft von statten, und gelingt es bei sorgfältiger Arbeit verhältnissmässig leicht, ein Röstgut zu erzielen, welches nur noch etwa 1 Proc. unregelmässiges Erz enthält.

Zum Zwecke der Trennung der Chromate von dem gleichzeitig entstandenen Eisen- u. dgl. wird das Röstgut zunächst mit einer wässerigen Sodalösung ausgelaugt. Die Umsetzung zwischen Calciumchromat und Natriumcarbonat nur bei Gegenwart eines überschüssigen Alkali und einer 100° übersteigenden Temperatur rasch und vollständig vor sich geht, setzt man der Masse nach dem Uebergiessen mit etwa dem gleichen Gewicht Wasser (bez. Waschwässern) ungefähr 5 Proc. mehr Soda zu, als zur Bildung des Natriumsalzes erforderlich ist, und erhitzt dann das Ganze 2 bis 3 Stunden lang auf 120 bis 130°.

Die von der Filterpresse ablaufenden Flüssigkeiten, welche freies Natriumhydrat und neutralem Chromat enthalten, werden zunächst in eisernen Pfannen auf ein specif. Gewicht von etwa 1,5 concentrirt. In diesem Zustande werden die noch heissen Laugen, welche beim Erkalten die Verbindung $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ auskrystallisiren würde, als Dichromat verarbeitet. Die Säuerung besteht darin, dass zu der concentrirten Lauge eine zum Neutralisiren des Natronhydrats, sowie zum Ueberführen des neutralen Chromats in Dichromat ausreichende Menge Schwefelsäure von etwa 80 Proc. Concentration an H_2SO_4 gegeben wird:



Unter den angegebenen Bedingungen scheidet sich der grösste Theil des Sulfats in wasserunlöslicher Form als schwer löslicher Niederschlag ab, während das Dichromat in Lösung bleibt. Das Ueberführen der Lauge und der Schwefelsäure wird in eisernen, mit Dampfmantel versehenen und mit Blei ausgekleideten Gefässen vorgenommen. Vor dem Zugeben der Säure, welche möglichst frei von reducirenden Verunreinigungen, wie Arsenigsäure, Stickstoffoxyden u. s. w. sein muss, wenn Verluste an Chromsäure vermieden werden sollen, wird die Lauge erwärmt, um die Ausscheidung von neutralem, in festem Zustand nur schwierig zersetzbarem Chromat zu vermeiden. Hierauf lässt man unter beständigem Umrühren so lange Schwefelsäure einfließen, bis eine herausgenommene Probe das Vorhandensein freier Chromsäure erkennen lässt, wozu man sich am besten des Jodkaliumstärkepapiers bedient. Der Säureüberschuss muss durch Neutralisiren mit alkalischer Lauge genau ausgeglichen werden, da bei Gegenwart freier Chromsäure später folgende Concentriren der Flüssigkeit nicht ohne Nachtheil in Eisen vorgenommen werden kann. Nach dem Decantiren der auf etwa 50° abgekühlten Dichromatlösung wird das in dem Säuerungsgefäss zurückgebliebene Sulfat ausgeschleudert und durch Umkrystallisiren u. s. w. von noch anhängenden Mutterlauge befreit.

Zum Abdampfen der aus der Schleuder ablaufenden Flüssigkeit bedient man sich gussfähiger, mit directer Feuerung versehener Kessel, wie solche zum Einkochen der Natronlauge gewöhnlich sind. Zunächst scheiden sich noch erhebliche Mengen von Sulfat ab, welche ausgepresst und mit dem direct gefällten Salz zusammen aufgearbeitet werden. Bei fortgesetztem Abdampfen findet eine theilweise Reduction von Dichromat durch das Eisen statt, in deren Folge das ausfallende Sulfat einen mehrere Procente betragenden Gehalt an unlöslichen Verbindungen enthält. Sobald das spec. Gew. von 1,7 erreicht ist, wird die Flüssigkeit, welche jetzt etwa 1650 g Dichromat im Liter enthält, heiss filtrirt und zur Krystallisation gebracht. Je nachdem das Filtrat kaltrührt, oder aber in grossen, ganz angefüllten Behältern langsam und ohne Umrührung abkühlen lässt, erhält man das Dichromat in Form feiner orangerother Nadeln

oder grosser, dem Kaliumsalze ähnlicher Krystalle, welche nach dem Abschleudern und Trocknen bei 40° bis 50° 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Der Gehalt guter Handelswaare an $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ schwankt zwischen 98 bis 99 Proc.; der Rest besteht im Wesentlichen aus Natriumchlorid nebst Spuren von Eisenoxyd und Thonerde. — Beim Liegen an der Luft zieht das Salz Wasser an und verändert dadurch wie auch durch Austrocknen seinen Titre, während das Kaliumdichromat sich bekanntlich durch Luftbeständigkeit auszeichnet. Dieser Nachtheil wird jedoch durch den billigeren Preis und durch die leichtere Löslichkeit in Wasser aufgewogen, und es ist nicht zweifelhaft sein, dass das Natriumsalz mit der Zeit das Kaliumsalz beinahe vollständig verdrängen wird.

Die Ausbeute an Natriumdichromat aus dem in Arbeit genommenen Chromeisenstein beträgt auch bei sorgfältiger Arbeit nur etwa 90 Proc. der theoretischen.

Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, wird durch Umsetzen von Natriumdichromat mit Chlorkalium in wässriger Lösung gewonnen:



Die Isolirung der entstehenden Producte geschieht auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse. Die Concentration der heiss zu mischenden Lösungen ist vornherein so zu wählen, dass das schwer lösliche Kaliumsalz beim Erkalten möglichst vollständig ausfällt, und dass das Chlornatrium grösstentheils gelöst bleibt. Es erweisen sich Lösungen von etwa 1500 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ bez. 300 g KCl im Liter als am geeignetsten und verfährt man zweckmässig in der Weise, dass man die Chlorkaliumlösung unter beständigem Umrühren zu der in einem eisernen Gefäss befindlichen Natriumdichromatlösung fliessen lässt, worauf sofort die Umsetzung bez. die Ausscheidung des Dichromats in Form eines krystallinischen Niederschlages vor sich geht. Das Rohsalz wird durch Abschleudern und zur Entfernung des anhängenden Chlornatriums umkrystallisirt. Um die bekannten grossen Krystalle zu erhalten, stellt man Lösungen von etwa 100 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im Liter her und lässt diese nach dem Filtriren bez. Decantiren von etwa 100 g KCl gefallen Verunreinigungen in gut umhüllten Behältern erkalten. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge wird wieder zum Lösen neuer Mengen Rohsalz benutzt, während die bei der Herstellung des Rohsalzes abfallende Flüssigkeit, in welcher etwa 20 Proc. Dichromat enthalten sind, unter den angegebenen Verhältnissen auf 100 Th. Chlornatrium etwa 22 bis 25 Th. Dichromat enthalten sind, concentrirt wird. In der Hitze scheidet sich zunächst chromoxydhaltendes Kochsalz aus; beim Erkaltenlassen der concentrirten, ein spec. Gewicht von 1,38 zeigenden Lauge scheidet sich Kaliumdichromat an. Beide Producte werden durch Auslaugen bez. Umlösen gereinigt und der in den Endlaugen bleibende Rest des Dichromats durch reducirende Stoffe in Form von Chromhydroxyd abgeschieden. — Die letzten Anthelle von Chromat, deren Isolirung aus den verschiedenen Mutterlaugen mehr lohnend ist, werden vielfach in der Weise zu gute gemacht, dass man diese Flüssigkeiten mit einem alkalischen Reductionsmittel, wie Natriumsulphydrat u. s. w., versetzt und den Niederschlag mittels Filterpressen abscheidet. Der nach dem Auswaschen hinterbleibenden, etwa 20 Proc. Chromoxyd haltenden Paste wird nach dem Anrühren mit Wasser so viel Kalkbrei zugemischt, dass das Verhältniss von Cr_2O_3 zu CaO nähernd 1:1,5 entspricht. Die abgepresste und in Kuchenform gebrachte Masse wird dann nach dem Trocknen so lange auf gelinde Rothglut erhitzt, bis sie gleichmässig gelblich gefärbt erscheint und eine Probe nach dem Lösen in verdünnter Säure einen Gehalt von etwa 36 Proc. CrO_3 zeigt, worauf man das Röstgut aus dem Ofen zieht und mit Wasserlösung auslaugt.

Die Solvaywerke (J. 1895) empfehlen die Aufschliessung mit Natriumferrit: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Röstet man ein Gemisch aus Chromeisenstein (Ferrochromit), Alkalicarbonat, z. B. Soda, mit Eisenoxyd, so tritt zunächst dieses in Reaction mit der Soda unter Bildung von Natriumferrit, worauf dieses in Folge seiner kräftigen Alkalinität auf das Ferrochromit spaltend einwirkt und dabei selbst zerfällt, so dass sich Natriumchromit bildet unter Freiwerden des überschüssigen Chromoxydhaltes des Natriumferrits, sowie des Eisenoxydulgehaltes des Ferrochromits. Das Natriumchromit sowie das Eisenoxydul oxydiren sich mit dem Sauerstoff der Luft bez. zu $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

at und Eisenoxyd. Das Auslaugen der Röstmasse hinterlässt nunmehr einen Rückstand, bestehend aus Eisenoxydhydrat und Eisenoxyd mit dem unzersetzten Erzrest besteht und in den Betrieb zurückgeführt werden kann ¹⁾.

Das in den Theerfarbenfabriken in grossen Mengen abfallende Chromoxyd wird durch Ueberführung in Chromat mit Kalk im Drehofen (sog. Revolver) erhitzt, oder aber in einem Ofen, deren Sohle auf schwacher Rothglut erhalten wird. Der seitlich durch einige Oefnungen eintretende atmosphärische Sauerstoff wird leicht aufgenommen.

Zur elektrolytischen Regenerirung von Chromsäure aus Chromat kann man nach Angabe der Farbwerke Höchst (J. 1899) etwa 100 g Chromat und 350 g H_2SO_4 mit Wasser zu 1 l auffüllen. Mit dieser Lösung füllt man ein Gefäss mit zwei Anoden- wie die Kathodenseite eines mit Diaphragma versehenen ausgebleiten Bleies. Als Elektroden dienen Bleiplatten. Durch die Wirkung des Stromes wird an der Anodenseite Chromsäure gebildet, während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Ausserdem tritt eine Konzentrationsverschiebung der Schwefelsäure auf. Auf beiden Seiten ein, auf der Anodenseite nimmt sie zu, auf der Kathodenseite ab. Die an der Anodenseite oxydirte Lauge kann ohne Weiteres in die Fabrikation genommen werden, geht dabei wieder in Chromoxyd über und kommt dann auf die Kathodenseite, während die erste Kathodenlauge jetzt Anodenlauge wird. Die Kathodenlauge ist bei der zweiten Operation anfangs reicher an Schwefelsäure als die Anodenlauge, beim Ueberschleiten des Stromes wandert jedoch der Ueberschuss der ersten zur zweiten. Die Stromausnutzung beträgt bei einer Stromdichte von über 300 Amp. auf 1 qm kaum 3,5 Volt bei einer Temperatur von etwa 50°.

Nach Regelsberger (J. 1899) wird bei der Oxydation in alkalischer Lösung die grösste Stromausnutzung erreicht, wenn in einer fast gesättigten Alkalichloridlösung stets ein Chromoxyd erhalten wird, als dem angewandten Strom in der Zeiteinheit äquivalent ist, wobei natürlich für eine gute Vertheilung des Chromoxyds Sorge zu tragen ist. Die entstehende Chromsäure ist als Bichromat gebunden und lässt sich als solches leicht weit in der Lösung anreichern ohne bedenkliche, wenn auch merkliche Herabsetzung der Stromausbeute. Bei Anwendung von KCl als Hilfselektrolyten krystallisiert nach genügender Ansammlung Kaliumbichromat aus der heissen Lösung in grosser Form aus, während Natriumbichromatlösungen zuvor durch Ausfällen vom grössten Theil ihres Chlornatriumgehaltes befreit werden müssen. — Ein Diaphragma ist hierbei nicht erforderlich. Vortheilhafter erscheint aber die Oxydation in saurer Lösung, sobald ein geeignetes Diaphragma gefunden ist.

Anwendung. Die Alkalichromate dienen zur Darstellung von Bleichromat und ähnlichen Mineralfarben, in der Färberei, im Zeugdruck, zum Bleichen von Palmöl und ähnlichen Oelen. Grosse Mengen von Kaliumchromat werden zur Fabrikation von Anilinviolett, Anilin- und von Alizarin aus Anthracen verwendet. Eine Mischung von Kaliumdichromat und Glycerin (Chromleim) dem Lichte ausgesetzt, wird derart verändert, dass die vom Lichte getroffenen Stellen im Wasser unlöslich geworden sind; von dieser Eigenschaft macht man in der Photographie Gebrauch.

Bleichromat. Für die Darstellung von Bleichromaten werden verwendet: Bleiacetat (Bleizucker), Bleinitrat, Chlorblei; von unlöslichen Bleiverbindungen: Bleiglätte (Bleiglätte), Bleiweiss, Bleisulfat. Die besten Chromgelbe werden aus Bleiacetat erhalten; kein anderes Bleisalz ermöglicht die Herstellung einer so grossen Abwechslung von Tönen und so verschiedenartiger physikalischer Beschaffenheit, wozu ein weiterer Vorzug noch die grosse Einfachheit der Fabrikation kommt. Leider vertheuert der Preis des Bleizuckers die ausschliessliche Anwendung desselben, da die daraus hergestellten Farben sich verhältnissmässig sehr hoch stellen.

1) Unfallverhütungsvorschriften J. 1897, 552.

Kosten 100 k Bleiglätte 35 Mark, so stellen sich nach Weber (J. 1891) bei einem von technischer 30proc. Essigsäure 25 Mark für 100 k, 60proc. Salpetersäure 26 Mark für 100 k PbO in der zur Chromgelbfabrikation geeigneten Form:

	100 k PbO
Essigsaures Blei (Bleizucker), Handelsproduct 56 Mark für 100 k	96 Mark
Essigsaures Blei, dargestellt in Lösung für Selbstverbrauch	80 "
Bleinitrat, Handelsproduct, 50 Mark für 100 k	75 "
Bleinitrat, dargestellt in Lösung für Selbstverbrauch	64 "
Basisches Acetatverfahren	51 "
„ Chlorbleiverfahren	40 "
Bleiweissverfahren	55 "

Als Rührer bei Herstellung von Chromgelb empfiehlt Weber Flügelrührer „Brecher“. Es sind dies (Fig. 535 und 536) hölzerne Bohlen, welche senkrecht den Rührflügeln in der Wand des Bottichs befestigt und je auf einer Seite an mindestens zwei Stellen gegen den Druck der rührten Masse kräftig versteift sind. Brecher gehen vom Rande des Bottichs bis nahe auf den Flügelrührer, von dem sie 4 bis 6 cm abstehen, so dass die Rührflügel ohne Widerstand darunter durchgehen können. Das Flügelwerk wird dadurch zum wirksamsten Apparat für alle schweren oder leichten Nusschläge.

Fig. 535.

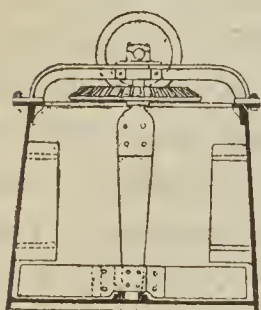
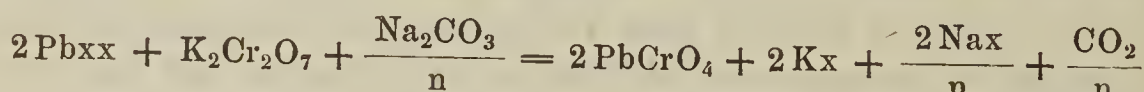


Fig. 536.



Normales Bleichromat, PbCrO_4 , welches nach der Gleichung $2\text{Pbxx} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{PbCrO}_4 + 2\text{Kx} + 2\text{Hx}$ entsteht, ist wenig beständig. Wird das Chromgelb von der Formel PbCrO_4 im Sinne der Gleichung



dargestellt, d. h. wird die Bildung freier Säure ganz oder zum grössten Theil unterdrückt, zeigt das Gelb viel weniger Neigung zum Umschlagen. Der Gleichung würde folgende Vorzeichen entsprechen:

105 Bleiacetat (5 Proc. Ueberschuss),
38 Kaliumbichromat,
12 calcinirte Soda.

Das Verfahren zur Darstellung von helleren Chromgelben besteht in der gleichzeitigen Fällung von Bleisalzen mit Lösungen, welche Chromate und Sulfate bez. Schwefelsäure ganz oder theilweise enthalten. Je mehr Schwefelsäure eine solche Lösung im Verhältnisse zu Chromat enthält, desto heller ist der Ton des erhaltenen Gelbes. Diese Gelbe enthalten also neben Bleichromat mehr oder weniger Bleisulfat und lassen sich durch gleichzeitige Fällung dieser beiden Chromgelbe erzeugen, deren Darstellung aus Bleisalzen und Chromaten allein unmöglich ist.

Nach Göbel (J. 1899) wird vielfach angenommen, diese Chromgelbs seien eine chemische Verbindung von 1 Mol. PbCrO_4 und 1 Mol. PbSO_4 . Dass diese Annahme irrig ist, ergibt sich daraus, dass eine weit geringere Menge PbSO_4 , als diese Theorie verlangte, genügt, um die Oxydation des Bleichromates zu verhindern. Dieses Gemenge aus neutralem Bleichromat und Bleisulfat kann man statt aus neutralem Bleiacetat auch aus mehr oder minder basischem Bleiacetat (Bleieisig) darstellen, indem man die Lösung des Bichromates mit etwas mehr Schwefelsäure versetzt, als zur Bindung des in Oxydform vorhandenen Bleies nothwendig wäre. Da das basische Acetat billiger stellt als im neutralen, so wird diese Darstellung in der Praxis bevorzugt. Das Mitfällen von schwefelsaurem Blei bei den hellen Chromgelbs wird dermaassen als selbstverständlich angesehen, dass man solche Gelbs, sofern kein Zusatz von Schwefelsäure o. dgl. vorhanden ist, als chemisch rein bezeichnet. — Derartige Zusätze werden natürlich in grossen Mengen gemacht bei diesen, sowie den folgenden Chromfarben, mit Ausnahme des Chromroths, das stets wirklich chemisch rein in den Handel kommt. Man verfährt dabei, dass man das Substrat, Schwerspath o. dgl. in der Lösung des Bleisalzes mit einem Rührer gut aufrührt und dann die Chromatlösung zusetzt, wodurch der fremde Zusatz durch das gebildete Bleichromat vollständig eingehüllt wird, was für Deckkraft und Feuer weit vortheilhafter ist als das Einrühren nach erfolgter Fällung. Die Gelbs mit nur schwach orangem Stich lassen sich

der Bleizuckerlösung mit Bichromat darstellen, wobei ein kleiner Ueberschuss von Blei-
nothwendig ist, oder man kann auch an Stelle des Bleizuckers eine dem Bleigehalt ent-
sprechende Menge eines basischen Bleiacetats verwenden. Je grösser die Verdünnung, je niedriger
Temperatur, je heftiger das Rühren und je schneller das Auswaschen, desto reiner und feuriger
sind die Färbungen.

Ein der Formel $\text{PbCrO}_4 + \text{PbSO}_4$ entsprechendes Chromgelb kann nach Weber auf ver-
schiedene Weise hergestellt werden und zeigt den verschiedenen Darstellungsweisen entsprechende
Unterschiede für welche eine Erklärung bis jetzt fehlt. Diese Chromgelbe besitzen alle obige
Zusammensetzung, zeigen aber grosse Verschiedenheit unter einander, nicht nur in der Nüance,
sondern auch in der Deckkraft:

I.		II.		III.	
400	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{aq}$	400	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{aq}$	400	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{aq}$
73,75	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	73,75	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	73,75	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
166,5	H_2SO_4	166,5	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{aq}$	71	Na_2SO_4
IV.		V.			
400	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{aq}$	400	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{aq}$		
73,75	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	73,75	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		
26,5	Na_2CO_3	26,5	Na_2CO_3		
166,5	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{aq}$	71	Na_2SO_4		

Vergleicht man die nach obigen Vorschriften, bei gleicher Concentration der Lösungen
bei gleicher Temperatur gefällten Chromgelbe, so fällt sofort ein erheblicher Unterschied des
Aussehens in die Augen; es zeigt I. die hellste, V. die dunkelste Färbung, während II. bis IV.
in diesen beiden liegen. Ebenso auffallend sind die physikalischen Verschiedenheiten:
Festigkeit und die Dichte. I. bildet harte und spröde Stücke, die einen glatten Bruch zeigen,
Eigenschaften, welche von II. nach IV. fortschreitend abnehmen und schliesslich (in V.) ein
Stück von flockiger, fast schwammiger Beschaffenheit und filzigem Bruche aufweisen. Bei
dieser Färbung eignen sich die nach I. zu liegenden Gelbe mehr für Druck (Kattun-, Litho-
graphie-, Buchdruck, Tapeten und Buntpapier), während die nach V. zu liegenden Gelbe sich
für die Verwendung in Oel (Anstrichfarben) eignen. — Die Ursache dieser Verschieden-
heit ist in der wechselnden, von I. zu V. abnehmenden Acidität der Fällungsgemische
zu suchen.

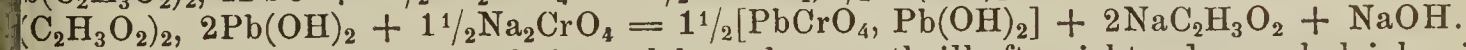
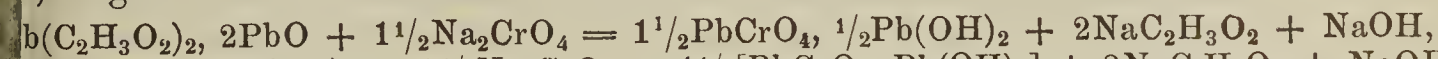
Chromorange. Chromgelb gibt an ätzende und kohlensaure Alkalien Chrom-
gelb ab und geht in Orange über. Unter Berücksichtigung der gewöhnlichen Bildungs-
weise für normales Chromgelb



lässt man nahe, die directe Darstellung der Chromorange nach der allgemeinen Gleichung



mit Lösungen von basisch essigsaurem Blei zu bewerkstelligen. Der Werth von n
in der Gleichung kann dabei jede Grösse von 2 abwärts annehmen. Ist $n = 1$, so
entspricht das erhaltene Orange die Zusammensetzung $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4$, entspricht also in der
Zusammensetzung dem basischsten Chromgelb, das als Farbstoff dargestellt wird, dem
Chromgelb. Indessen kann auch $n = 2$ in jener Gleichung gesetzt werden, die
dann zur Vermeidung überschüssigen Bleioxydes, das die Nüance trübe machen
würde, folgende Form annehmen muss:



Es wird also noch Aetznatron frei, welches aber vortheilhaft wirkt, denn obgleich eine
alkalische Wirkung desselben, etwa Entziehung von Chromsäure, nicht stattfindet, übt dasselbe
eine entschieden günstige Wirkung aus, indem das nach dieser Gleichung erzeugte Chrom-
orange bei weitem dunkler und feuriger ausfällt, als wenn dessen Entstehung vermieden wird.
Bemerkenswerth ist aber, dass die Darstellung von Chromorange nach dieser oder der vorher-
gehenden Gleichung erhöhte Temperatur, ungefähr 80° , erfordert, da sonst nur ein eigenthüm-
lich fuchsiges und trübes Gelbroth entsteht. Es scheint nach Weber, als ob sich bei diesem
Prozesse die Chromorangebildung so vollzöge, dass zuerst nur das Gelb PbCrO_4 gebildet wird,
das in freiem Bleioxydhydrat, welches dann in der Hitze genau wie die Aetzkalkalien wirkt und
das gebildete Chromgelb unter Bildung des rothen Chromorange die Hälfte der Chromsäure
abgibt. In der That bemerkt man, wenn die Fällung in der Kälte vollzogen wird, die Aus-

scheidung von normalem Chromgelb mit seiner charakteristischen Farbe, aber sehr augenscheinlich durch freies Bleioxyd. Bei längerem Stehen, sehr rasch durch Erhitzen verwandelt sich das Gemenge in das rothe Chromorange.

Nach Göbel (J. 1899) hat man es bei Herstellung von Chromorange Hand, die Färbung mehr oder weniger rothstichig zu machen, indem man ein mehr minder basisches Acetat verwendet, wobei man das zu verwendende Bichromat mit dem Bleizucker berechnet, wodurch ein mehr oder weniger basisches Chromat entsteht oder in concentrirterer Lösung und bei höherer Temperatur arbeitet. Das blaue Bleiacetat bereitet man sich nach Belieben durch Kochen der Bleizuckerlösung mit Wasser glätte. Ausgesprochene Orange-Nüancen erhält man, wenn man stark basisches Chromat verwendet, sehr concentrirt bei etwa 50° arbeitet und das Bichromat vor der Verwendung mit Soda neutralisirt. — Weitaus die grössten Schwierigkeiten bereitet die Darstellung eines schönen, feurigen, blaustichigen Roths. Schon bei den ersten Versuchen steigert sich der rothe Stich mit der Basicität des Productes und der durch Temperatur und Concentration erzeugten grösseren Dichte. Im Chromroth nun haben wir ein hochgradiges basisches Bleichromat, dessen Structur krystallinisch ist, und zwar eine Farbe um so blaustichiger und feuriger, je derber ausgebildet die Krystalle sind. Während die Darstellung des Chromroths aus Bleizucker oder Bleinitrat eine ungenaue und unsichere ist, gelingt es bei einiger Uebung leicht, aus Bleicarbonat bezogen ein stets gleichmässig schönes und feuriges Roth zu erzielen. Beim Arbeiten mit Bleizucker ist es nothwendig, zuerst durch Fällung mit Chromat ein Gelb oder Orange zu erzeugen und dieses durch Kochen mit Aetzlauge oder Verschmelzen mit Salpeter in Chromroth zu verwandeln.

Zur vortheilhaften Herstellung von Chromroth wird nach Göbel Bleizucker mit Wasser feingerieben. Diesen dicken Brei erhitzt man dann durch Einleiten directem Dampf zum Kochen, setzt die für die Nüance des einmal aufgestellten Chromroths ausprobierte Mischung von Chromat und Aetznatron zu und hält 1 bis 2 Stunden am linden Sieden, wobei der Dampf das Rühren besorgen muss, da jedes mechanische Rühren die Bildung der derben Krystalle stört und dadurch den gewünschten blauen Stich verhindert. Sobald man sich überzeugt hat, dass in einer auf Papier gebrachten kleinen Probe keine weissen Punkte von unverändertem Bleiweiss mehr nachweisbar sind, unterbricht man das Kochen und wäscht den Niederschlag durch Decantiren lange aus, bis die abfallenden Laugen kein Chromat mehr enthalten, da das Chromat sonst beim Trocknen einen unangenehmen braunen Stich bekommt. Um das Feuer zu erhöhen, kann man dann noch einmal auswaschen unter Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure. — Ebenso schön und noch billiger als aus käuflichem Bleiweiss erhält man das Chromroth aus dem als Abfallproduct erhältlichen Bleisulfat, welches in Teigform verkauft wird. Man stellt sich daraus ein sehr leicht reagirendes basisches Carbonat her, indem man es durch mehrtägige Behandlung mit Soda und etwas Natriumcarbonatlauge unter Benutzung eines mechanischen Rührwerkes umsetzt, bis kein Bleisulfat mehr vorhanden ist, und durch Decantiren gut auswäscht, dann verfäht man genau, wie bei Bleiweiss angegeben.

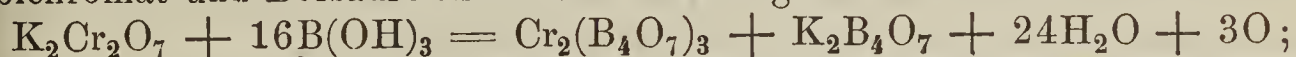
Chromgrün aus Chromgelb. Hierfür kann das Blau dem Chromgelb entweder nach der Fällung zugemischt oder vor der Fällung der Lösung des Bleisalzes zugesetzt werden. Letztere Methode gibt bessere Resultate und die so erzeugten Grüne besitzen einen hohen Grad von Echtheit, erfordern aber viel Berlinerblau. Die Lösung des Berlinerblaus ist unstreitig die beste Form, in welcher dasselbe in der Chromfabrikation zur Anwendung gelangen kann. Vogel rührt das zu verwendende Berlinerblau mit Wasser zu einem dünnen Brei an und kocht dann mit ungefähr 10 Proc. (Trockengewicht des Blauen) Oxalsäure, bis vollständige Lösung erzielt ist. Zu

g wird nach zuvorigem weiteren Verdünnen die Lösung des Bichromates gegossen
 e vorbereitete Bleizuckerlösung mit dem Gemisch gefällt (J. 1891, 490).

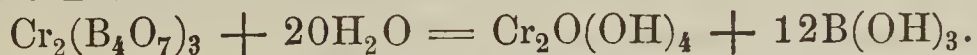
Zinkchromat, Zinkgelb. Während man im Stande ist, Chromgelbe zu er-
 n, deren Ton vom zartesten Citrongelb bis Granatroth alle Schattirungen durch-
 , ist die Farbenscale der Zinkgelbe sehr beschränkt, so dass dieselben über einen
 en Ton, ein zartes, aber sehr feuriges Gelb nicht hinauskommen. In der Deck-
 stehen die Zinkgelbe den Chromgelben sehr nach, haben aber den Vorthail grösserer
 beständigkeit und nicht so hoher Giftigkeit vor den letzteren voraus. Mehr als
 oc. des in deutschen Fabriken producirten Zinkgelb werden mit Pariserblau (Stahl-
 auf Zinkgrün verarbeitet, für die Verwendung in Oel. — Das gegenwärtig ver-
 te Verfahren für die Darstellung von Zinkgelb liefert Producte, deren färbender
 eil aus $(\text{ZnCrO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_7$ besteht, neben wechselnden Mengen von unverändertem
 oxyd. Diese Gelbe sind also Doppelsalze von Zinkorthochromat und Kalium-
 omat. Natriumbichromat ist nicht im Stande solche Doppelsalze zu bilden und
 er für die Fabrikation von Zinkgelben dieser Art überhaupt nicht verwendbar
 1891, 485).

Chromoxydfarbstoffe: Arnaudonsgrün, Plessysgrün, Schnitzer-
 , Guignetsgrün. Chromoxyd als solches findet als Farbe keine Anwendung,
 a Product von schönem Ton nur aus chromsaurem Quecksilberoxydul oder einem
 sch von Ammoniumbichromat und Pikrinsäure erhalten werden kann; bei dem
 e dieser Stoffe ist deren technische Verwendung ausgeschlossen. Von den Chrom-
 hydraten ist das Guignetsgrün, $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$, das einzige, das sich als Farbe
 ehlt. Seine hervorragendsten Eigenschaften, neben seinem prächtigen Ton, be-
 a in seiner völligen Unveränderlichkeit im Licht und in seiner Indifferenz gegen
 sche Einflüsse aller Art. Zufolge dieser hervorragenden Eigenschaften wird das
 netsgrün überall da verwendet, wo die Echtheit und Beständigkeit in erster Linie
 ksichtigt werden, also für Banknotendruck, Chromolithographie, Tapeten- und
 ndruck.

Die Darstellung des Guignetsgrüns geschieht durch Zusammenschmelzen von
 mbichromat und Borsäure in schwacher Rothglut:



Behandeln derselben mit Wasser zerfällt dieselbe in Chromoxydtetrahydrat
 netsgrün) und Borsäure:



ünglich wurde die Schmelzung der Mischungen von Bichromat und Borsäure in
 nlichen Flammöfen bewirkt, gegenwärtig sind nur noch Retorten- oder Muffel-
 im Gebrauche, in welchen sich die zur Reaction erforderliche Temperatur, welche
 hen 500 bis 700° liegt, weit besser regeln und vor allem mit Leichtigkeit unter
 halten lässt, bei welcher Temperatur die so gefährlichen „Rostflecke“ sich zu
 n beginnen, deren Auftreten in grösserer Menge stets gleichbedeutend ist mit einem
 ist der Schmelze als Farbstoff.

Unter den zahlreichen Chromoxydverbindungen hat sich bislang, mit Ausnahme
 chromoxydtetrahydrates, keine gefunden, die im Stande gewesen wäre, sich einen Markt zu
 rn. Die Möglichkeit der Herstellung solcher Chromoxydverbindungen ist aber vorhanden
 war scheinen die Chromphosphate die Richtung für erfolgreiches Suchen auf diesem
 t anzugeben. Darauf deutet vor allem der Umstand hin, dass der wesentliche Bestandtheil
 rnaudonsgrün, Plessysgrün und Schnitzersgrün Chromphosphat ist. Das
 und letzte dieser Grüne ist zu theuer, als dass an dessen technische Herstellung gedacht
 en könnte. Das Plessy'sche Verfahren besteht im Behandeln einer Lösung von Bichro-
 und doppelphosphorsaurem Kalk mit Rohrzucker als Reductionsmittel, als welches aber
 o gut der viel billigere Stärkezucker sich verwenden lässt. — Von erheblichem technischen
 esse scheinen indessen die Chromkieselphosphate und deren Doppelsalze mit den Phosphaten

der alkalischen Erden. Es gelingt Farbstoffe darzustellen, die von ganz ausserordentlicher Schönheit und Echtheit sind. (Vgl. J. 1891, 490.)

Dinglergrün ist ein Gemenge von phosphorsaurem Chromoxyd mit phosphorsaurer Kalk. Casaligrün wird erhalten durch Glühen von 1 Th. Kaliumdichromat und 3 Th. und Auskochen der geglühten Masse mit sehr verdünnter Salzsäure. (Vgl. J. 1885, 318.)

Chromalaun, $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{H}_2\text{O}$, bildet sich als Nebenproduct bei der Fabrikation gewisser Theerfarben (Anilinviolett, Anilingrün, Anthracenroth). Er findet Anwendung als Beize in der Färberei, zum Unlöslichmachen von Leim und Gummi, sowie zur Anfertigung wasserdichter Stoffe. Häufig stellt man daraus wieder Kaliumchromat dar.

Chromchlorid, Cr_2Cl_6 , wird durch Zersetzen von Schwefelchrom mit Chlor dargestellt; es könnte als Farbe, besonders in der Buntpapierfabrikation, Anwendung finden, wenn es leicht herzustellen wäre (J. 1883, 435). — Chromfluorid dient als Beize in der Färberei.

Basisch-chromsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3$, ist von Kletzinsky unter dem Namen Sideringelb als Aquarell- und rasch trocknende Oelfarbe empfohlen. Man stellt es dar durch Erhitzen einer mit Kaliumdichromat versetzten Lösung von Eisenchlorid; es scheidet sich ein feurig gelbgefärbter Niederschlag aus.

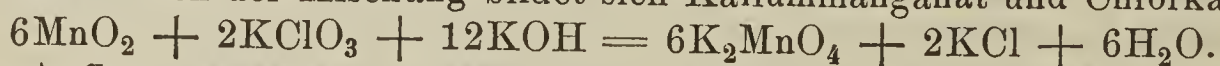
Chromblau erhält man nach Garnier durch Schmelzen von 49 Th. Kaliumchromat, 65 Th. Flussspath und 157 Th. Kieselsäure in einem mit Kohlenstaub gefütterten Tiegel (J. 1891.)

Mangan- und Eisenverbindungen.

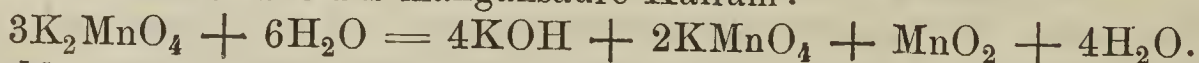
Braunstein, Mangansuperoxyd, MnO_2 , dient zur Herstellung von Chlor, des Braunsteins zum Entfärben und Färben des Glases, zu Töpferglasuren, zur Herstellung der Manganlegirungen in der Färberei und Zeugdruckerei zur Erzeugung von Bisterbraun, zur Darstellung des mangansauren Kalis u. dgl.

Uebermangansaures Kalium oder Kaliumpermanganat, KMnO_4 . Zur Herstellung werden 500 k Kalilauge von 1,44 spec. Gewicht mit 105 k Kaliumchlorat eingedampft, während des Eindampfens mit 180 k gepulvertem Braunstein versetzt und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die Masse ruhig fliesst; man rührt fort und lässt zum Erkalten. Die pulverige Masse wird nun in kleinen eisernen Kesseln zur Trocknung erhitzt, die erkaltete Masse zerschlagen, dann in einem Kessel mit viel Wasser zerlegt, darauf der Ruhe überlassen. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abgegossene klare Lösung wird zur Krystallisation abgedampft.

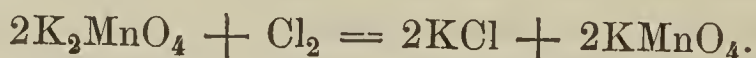
Beim Schmelzen der Mischung bildet sich Kaliummanganat und Chlorkalium:



Beim Auflösen zerfällt das mangansaure Kalium:



Staedler will das mangansaure Kalium durch Chlor in übermangansaures Kalium überführen:



Das Chlor lässt sich hierbei durch Brom ersetzen, wobei als Nebenproduct Bromkalium auftritt.

Die Chemische Fabrik auf Actien in Berlin leitet zur Herstellung der übermangansauren Salze durch eine wässrige Lösung eines mangansauren Salzes elektrischen Strom; es entsteht das Permanganat neben dem Hydroxyd des betreffenden Metalles und neben freiem Wasserstoff.

Das Salzbergwerk Neu-Stassfurt (J. 1899) bringt die Elektroden in getrennte Zellen oder Abtheilungen mit poröser Scheidewand, und zwar die Kathode in Wasser, die Anode in die Lösung des betreffenden mangansauren Salzes. Beim Einleiten des elektrischen Stromes scheidet sich alsdann in der die Anode enthaltenden Abtheilung das übermangansaure Salz aus, während in der die negative Elektrode enthaltenden Abtheilung das Hydroxyd des betreffenden Metalles unter Wasserstoffentwicklung

Um den Oxydationsprocess möglichst ohne Unterbrechung zu bewirken, das Alkalihydroxyd in concentrirter Lösung und die Permanganate sämmtlich in fester Form zu gewinnen, bildet der nach unten zugespitzte Kasten *c* (Fig. 537) den Anodenraum, in welchem die Kathodenzellen *b* auf Trägern befestigt oder aufgehängt werden.

Die Kathodenzellen bestehen aus langen, schmalen Kästen mit porösen Wänden, welche als Diaphragmen wirken. An den Längswänden der Kathodenzellen befinden sich die Elektroden *a*. Beim Beginn einer Operation füllt man den Anodenraum am besten mit einer verdünnten Salzsäure, welche bei der Reinigung oder Krystallisation der erzeugten Permanganate nützlich sein wird. Die nach bekannter Reaction oxydirenden Manganate werden in den mit einem Siebboden versehenen Kasten *d* eingefüllt und lösen sich in dem Maasse, wie die Bildung der Permanganate in der unter dem Siebkasten befindlichen Flüssigkeit vor sich geht.

Das durch die Oxydation sich bildende Alkalihydroxyd hat das Bestreben, so lange durch das Diaphragma nach der Kathode zu wandern, bis ein Ausgleich des Alkalihydrats durch Diffusion von der Kathode nach der Anode stattfindet. Das dem Manganat etwa beigemengte Alkalihydrat bleibt im Anodenraum und kann zusammen mit dem sich bildenden so lange angesammelt werden, bis die Anodenflüssigkeit stark alkalisch geworden ist.

Ausser zum Desinficiren und Bleichen wendet man das Kaliumpermanganat zur Erzeugung von Manganbraun auf Baumwolle und unter dem Namen Chamäleonbeize zum Färben gewisser Arten an.

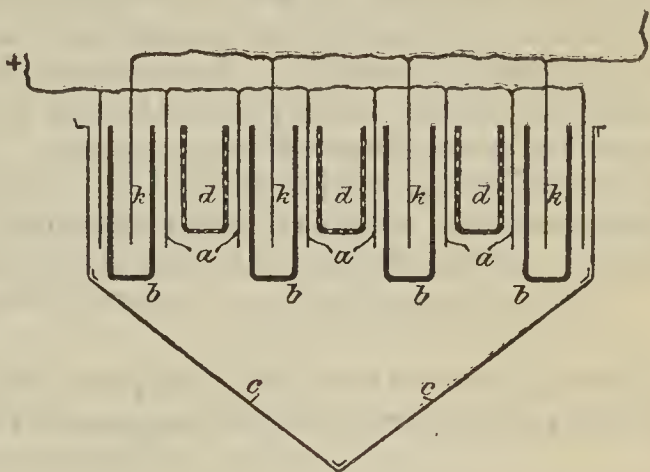
Manganfarbe. Nach Clermont und Guiot wird grünes Mangansulfid durch mässiges Erhitzen in einem Strome von Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff licht- und luftbeständig; beim Tapetendruck verwendet (J. 1891).

Eisenvitriol (grüner Vitriol, Kupferwasser, schwefelsaures Eisenoxydul, Ferrosulfat), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, grünliche Krystalle, welche an der Luft leicht verwittern und dabei mit einem gelben Pulver (basischem Ferrisulfat) überzogen werden, zu welchem zuletzt die Krystalle gänzlich zerfallen. Da die Alaunerze stets Schwefelkies enthalten, welcher durch Verwittern und Rösten in schwefelsaures Eisenoxydul übergeht, so erhält man den Eisenvitriol sehr häufig als Nebenproduct bei der Alaunfällung. In einigen Gegenden gewinnt man zuerst durch Abdampfen der Flüssigkeit, die man durch Auslaugen der verwitterten Kiese erhalten hat, Eisenvitriol, und erst zu der zurückgebliebenen Lösung eine Kali- oder Ammoniakverbindung, um daraus Alaun zu gewinnen.

Bei der Verarbeitung der Cementwässer auf Kupfer und bei der nassen Kupfergewinnung fällt man häufig Eisenvitriol als Nebenproduct. Zuweilen stellt man den Eisenvitriol aus Eisenschwefelwasserstoff und Kammersäure oder solcher Schwefelsäure dar, welche zur Reinigung von Erdöl, zur Darstellung des Nitrobenzols u. dgl. gedient hat. Die Eisenvitriollösung wird in Krystallisirungsfässer gegossen, in welche man Holzstäbe oder Strohhalme gestellt hat. Die an den Stäben absetzenden Krystalle bilden den sogenannten Traubenvitriol; die am Boden und an den Wänden befindlichen Krystalle, die Tafeln, sind minder schön krystallisirt. Durch verschiedene Metallsalze verunreinigt, kommt in den Handel eine fast dunkelbraune Art von Eisenvitriol, der sogenannte Schwarzeisenvitriol, der aber auch zuweilen auf den Hütten angesetzt wird, indem man grünen Eisenvitriol durch einen Aufguss von Erlenblättern oder Galläpfeln schwarz färbt.

Anwendung. Der Eisenvitriol dient als Desinfectionsmittel, in der Färberei zum Schwarzfärben, zur Bereitung von Tinte, zum Desoxydiren des Indigs (Bereitung der kalten Küpe oder Vitriolküpe), zum Fällen des Goldes aus seinen Lösungen; zur Darstellung von Berliner-

Fig. 537.



blau, zur Darstellung der rauchenden Schwefelsäure, in der nassen Kupfergewinnung nach Verfahren von Hunt und Douglas u. dgl.

Eisenmennige, welche zum Anstreichen verwendet wird, besteht wesentlich aus Eisenoxyd. Man erhält sie durch Rösten, Mahlen u. dgl. von Pyritrückständen oder Colcothar.

Ocker, Farberden, wesentlich Eisenoxyd und Thonerdesilicate wechselnder Zusammensetzung (vgl. J. 1891, 513).

Eisenfarbe aus Blendeschlämmen. Ein Sammelteich nimmt die Grubenwasser auf und gibt sie an das Rührwerk ab, aus welchem sie, mit Kalkmilch versetzt, durch eine Aufnahme der thonigen Beimengungen und des überschüssigen Kalkes bestimmten Vorbehalts in 4 Klärteiche gelangen. Das ablaufende Wasser wird in dem Rührwerke nochmals entsäuert und fliesst darauf durch einen längeren Graben den Klärteichen zu, aus welchen es klar und von schädlichen Bestandtheilen abgeht. Das durch Kalkmilch aus den Grubenwassern gewonnene Eisenoxydhydrat wird in freier Luft oder in leicht erwärmtem Raume getrocknet und in dieser Form verkauft, oder es kommt nach dem Trocknen noch in den Calcinirofen und aus dem dann als gebrannte Waare in den Handel (J. 1890).

Blutlaugensalz s. Cyanverbindungen.

Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen. Vom 5. Juli 1887.

§ 1. Gesundheitsschädliche Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, nicht verwendet werden.

Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farzubereitungen, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutti, Korallin, Pikrinsäure enthalten.

Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 2. Zur Aufbewahrung oder Verpackung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen Gefässe, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, zu deren Herstellung Farben der im § 1 Absatz 2 bezeichneten Art verwendet sind, nicht benutzt werden.

Auf die Verwendung von schwefelsaurem Baryum (Schwerspath, blanc fixe), Baryumlacken, welche von kohlenisaurem Baryum frei sind, Chromoxyd, Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen zu Metallfarben, Zinnober, Zinnoxid, Schwefelzinn als Musivgold, sowie auf Glasmassen, Glasuren oder Emails eingebrannte Farben und auf den äusseren Anstrich von Gefässen aus wasserdichten Stoffen findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 3. Zur Herstellung von kosmetischen Mitteln (Mitteln zur Reinigung, Pflege oder Schmückung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle), welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen im § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht verwendet werden.

Auf schwefelsaures Baryum (Schwerspath, blanc fixe), Schwefelcadmium, Chrom, Zinnober, Zinkoxyd, Zinnoxid, Schwefelzink, sowie auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen in Form von Puder findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 4. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Spielwaaren (einschliesslich Karten, Bilderbogen, Bilderbücher und Tuschfarben für Kinder), Blumentopfgittern und künstlichen Christbäumen dürfen die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Farben nicht verwendet werden.

Auf die im § 2 Absatz 2 bezeichneten Stoffe, sowie auf Schwefelantimon und Schwefelcadmium als Färbemittel der Gummimasse, Bleioxyd in Firniss, Bleiweiss als Bestandtheil des sogenannten Wachsgusses, jedoch nur, sofern dasselbe nicht ein Gewichtstheil in 100 Gewichtstheilen der Masse übersteigt, chromsaures Blei (für sich oder in Verbindung mit schwefelsaurem Blei) als Oel- oder Lackfarbe, oder mit Lack- oder Firnissüberzug, die in Wasser unlöslichen Zinkverbindungen, bei Gummispielwaaren jedoch nur, soweit sie als Färbemittel der Gummimasse, als Oel- oder Lackfarben oder mit Lack- oder Firnissüberzug verwendet werden, auf Glasuren oder Emails eingebrannten Farben findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

Soweit zur Herstellung von Spielwaaren die in den §§ 7 und 8 bezeichneten Gegenstände verwendet werden, finden auf letztere lediglich die Vorschriften der §§ 7 und 8 Anwendung.

§ 5. Zur Herstellung von Buch- und Steindruck auf den in den §§ 2, 3 und 4 bezeichneten Gegenständen dürfen nur solche Farben nicht verwendet werden, welche Arsen enthalten.

§ 6. Tuschfarben jeder Art dürfen als frei von gesundheitsschädlichen Stoffen, beziehungsweise giftfrei nicht verkauft oder feilgehalten werden, wenn sie den Vorschriften im § 4 Absatz 1 und 2 nicht entsprechen.

§ 7. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Tapeten, Möbelstoffen, Teppichstoffen, zu Vorhängen oder Bekleidungsgegenständen, Masken, Kerzen, sowie künstlichen Blumen und Früchten dürfen Farben, welche Arsen enthalten, nicht verwendet werden.

Auf die Verwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixirungsmittel zum Zweck des Färbens Bedruckens von Gespinnsten oder Geweben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. dürfen derartig bearbeitete Gespinnste oder Gewebe zur Herstellung der im Absatz 1 bezeichneten Gegenstände nicht verwendet werden, wenn sie das Arsen in wasserlöslicher Form in solcher Menge enthalten, dass sich in 100 qdc des fertigen Gegenstandes mehr als 2 mg vorfinden. Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Festsetzung des Arsengehaltes anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 8. Die Vorschriften des § 7 finden auch auf die Herstellung von zum Verkauf bestimmten Fibmaterialien, Lampen- und Lichtschirmen, sowie Lichtmanschetten Anwendung.

Die Herstellung der Oblaten unterliegt den Bestimmungen im § 1, jedoch sofern sie nicht Genüsse bestimmt sind, mit der Maassgabe, dass die Verwendung von schwefelsaurem Am (Schwerspath, blanc fixe), Chromoxyd und Zinnober gestattet ist.

§ 9. Arsenhaltige Wasser- oder Leimfarben dürfen zur Herstellung des Anstrichs von Böden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- oder Geschäftsräume, von Roll-, Zugklappläden oder Vorhängen, von Möbeln und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenständen verwendet werden.

§ 10. Auf die Verwendung von Farben, welche die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe als constituirende Bestandtheile, sondern nur als Verunreinigungen, und zwar höchstens in Menge enthalten, welche sich bei den in der Technik gebräuchlichen Darstellungsverfahren vermeiden lässt, finden die Bestimmungen der §§ 2 bis 9 nicht Anwendung.

§ 11. Auf die Färbung von Pelzwaaren finden die Vorschriften dieses Gesetzes nicht Anwendung. (Folgen die Strafen; J. 1887, 603.)

Bekanntmachung, betreffend die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn. Vom 10. April 1880.

Anlage. Anleitung für die Untersuchung von Farben, Gespinnsten und Geweben auf Arsen und Zinn (§ 1 Abs. 3, § 7 Abs. 2 des Gesetzes, betreffend die Verwendung gesundheitsgefährlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 5. Juli 1887) s. J. 1888, 532.

Thorerde, Baryt.

Die Glühstrümpfe der Auerbrenner bestanden früher wesentlich aus Zirkonerde, aber aus Thorerde (S. 143). Zur Herstellung von Thornitrat¹⁾ zum Tränken der Glühstrümpfe wird Monacit, welcher besonders in Brasilien und Nord-Carolina gewonnen wird, verarbeitet²⁾. Das Mineral enthält wesentlich:

Cererde	28,3 Proc.
Didymerde	15,8
Lanthanerde	13,3
Thorerde	5,6
Phosphorsäure	26,0
Titansäure	3,2

Feingemahlener Monacitsand wird in heisse concentrirte Schwefelsäure eingetragen, die Masse in viel Wasser gegossen, aus dem Filtrate werden die seltenen Erden als Oxide gefällt. Dieselben werden alsdann zur dunkeln Rothglut erhitzt. Das erhaltene gelbbraune Product wird mit conc. Salzsäure aufgenommen und zur Trockne eingeblasen; der Rückstand wird so lange vorsichtig erhitzt, bis die Masse ein weisses Aussehen erhält und ein Geruch nach Salzsäure kaum mehr wahrzunehmen ist. Wird nun mit kaltem Wasser aufgenommen, so geht der weitaus grösste Theil der Cererden sehr leicht in Lösung, während der die Thorerde enthaltende Theil ungelöst zurückbleibt. Wird nun abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis im Filtrat oxalsaures Ammonium keine Trübung mehr entsteht. Der auf dem Filter befindliche Rückstand, der gegen 50 Proc. Thorerde enthält, wird mit conc. Salzsäure erhitzt

1) Anfangs 1895 kostete 1 k Thornitrat etwa 2000 Mark, 1897 nur noch 60 Mark.

2) J. 1894, 541; 1895, 512; 1896, 447; 1897, 520; 1898, 425.

und mit Wasser verdünnt. Aus dieser Lösung können alsdann die Oxalate gefällt, entweder durch Lösen in Ammoniumoxalat oder durch Krystallisation aus conc. Säure von den noch anwesenden Mengen der Cererden befreit werden. — Nach anderen Angaben wird Monacit zunächst mit Aetzalkalien behandelt. Oder das Thorium wird in salpetersaurer Lösung mit Oxalsäure gefällt.

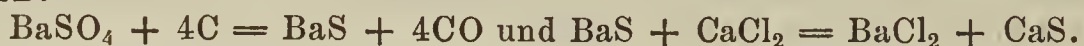
Baryum superoxyd. Zur Herstellung desselben wird Baryt auf dunkle Glut erhitzt und kohlensäurefreie Luft übergeleitet. (Vgl. S. 680.)

Baryt erhält man durch Glühen von salpetersaurem Baryum (J. 1894, 525) oder Baryumcarbonat (J. 1892, 409). Nach Bonnet (J. 1899) wird feingepulvertes Baryumcarbonat innig mit etwa 8 Proc. feinem Kohlenstaub gemischt; diese Mischung wird sodann in einen grossen Schmelztiegel, dessen Innenwände und Boden mit Papier ausgekleidet sind, eingedampft und dann mit einem Blatt Carton zugedeckt, worauf der Deckel des Schmelztiegels aufgesetzt und mit Lehm verkittet wird. Man erhitzt nun den Schmelztiegel 10 Stunden lang auf eine Temperatur von 1100 bis 1200°.

Kohlensaures Baryum wird nach Herzfeld (J. 1898) in einem mit Graphit ausgekleideten Porzellantiegel bei einstündigem Erhitzen auf 1450° vollständig gebrannt. Strontiumcarbonat erfordert nur 1250°.

Auf die Vorschläge, Baryumhydrat und Strontiumhydrat elektrolytisch zu gewinnen, sei verwiesen (J. 1893, 451; 1894, 524; 1898, 404).

Chlorbaryum. 240 bis 250 k fein gemahlener Schwerspath mit 93 bis 95 Proc. HCl, 160 bis 170 k Chlorcalcium mit 70 bis 75 Proc. CaCl_2 und 85 bis 90 k Staubkohle werden eingewogen und innig gemischt. Der Ofen hat zwei seitliche Einwurf- bez. Ausziehhüfen, deren hintere die frische Mischung eingetragen wird, während dieselbe, nachdem sie 2 Stunden in dem hinteren Theile des Ofens gelegen hat, in die vordere Abtheilung des Schmelzofens geschafft wird, wo man sie mittels geeigneter Schaufeln oft umrührt, um die Reaction thunlichst zu beschleunigen:



Man rechnet, dass eine Post in 2 Stunden fertig sein soll. Dies macht 5 Posten in der Schmelzschicht, während die übrigen 2 Stunden durch Einfüllen der Posten, Ziehen der fertigen Schmelze u. dgl. in Anspruch genommen werden. — Statt geschmolzenen Chlorcalciums verwendet man auch zuweilen die Mutterlaugen der Fabrikation von Kaliumchlorat. Diese Laugen, welche der Regel 40° B. zeigen und deren Gehalt an Chlorcalcium bekannt ist, werden in einem eisernen Messkasten abgemessen und sodann vor dem Schmelzofen in einer eisernen Pfanne mit Schwerspath und Kohle zu einem dicken Brei angerührt, den man in die hintere Abtheilung des Ofens einträgt. Durch das in diesem Brei noch vorhandene Wasser wird viel Wärme absorbiert, so dass meist statt 5 nur 4 Schmelzen in der Schicht hergestellt werden können. Auch kann man in diesem Falle stets nur eine Post in dem Ofen haben, da sich die Masse schon beim Eintreten auf die ganze Herdsohle vertheilt. — Ist eine Schmelze beendet, so zieht man sie mittels eines eisernen Hakens in eiserne Kisten und führt sie nach dem Erkalten zur Laugerei. (J. 1893, 451.)

Carbide.

Carbide werden durch Erhitzen von Kohle mit den betreffenden Oxyden in elektrischen Schmelzöfen hergestellt. Technisch bedeutend sind Siliciumcarbid und Calciumcarbid.

Carborundum. Das so bezeichnete Siliciumcarbid, SiC , wurde zuerst von A. C. S. (J. 1893) durch Erhitzen von 100 Th. Kohle, 100 Th. Sand und 25 Th. Salpeterminerale hergestellt. Er empfahl dasselbe besonders als Schleifmittel, da es härter als Korund ist (J. 1894). Nach weiteren Angaben desselben (J. 1896) hat der auf einem gemauerten Fundament A (Fig. 538 u. 539) angeordnete Ofentrog die Seitenwandungen A^1 und die Endwände A^2 . Die Seitenwandungen A^1 werden mit undichten Fugen zwischen den Ziegeln u. s. w. aufgeführt, so dass sie ein freies Entweichen der während des Betriebs sich entwickelnden Gase gestatten. An den Endwänden A^2 werden die Kohlen troden B eingelagert. Es führen eine Anzahl Kohlenstäbe bei a durch mit Asbest gefütterte Oeffnungen, und ihre Aussenenden sind in bekannter Art mittels einer Klemmplatte B^1 vereinigt, an welche der Leiter von der Stromquelle S heran-

der Ofen zum Betriebe vorbereitet wird, ordnet man im Innern des Gemisches Kanal, den Raum zur Ausfüllung mit dem Kern *C* an. Dieser Kern soll aus feuerbeständigen Material bestehen, welches dem Stromdurchgange einen Widerstand entgegensetzt, dabei aber immerhin einen geringeren Widerstand als das zu

Fig. 538.

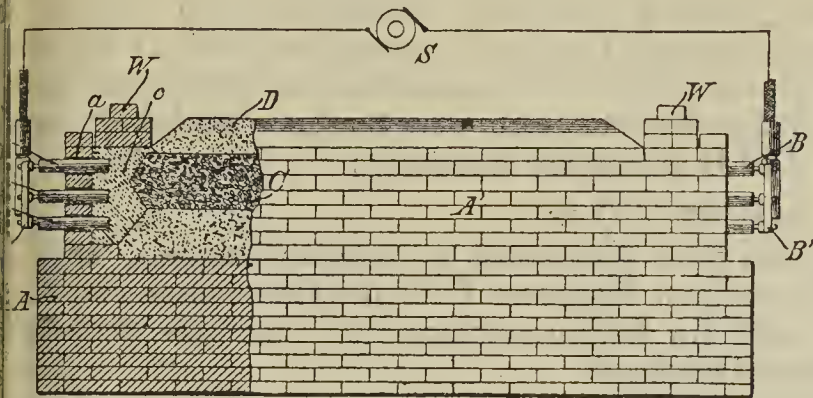
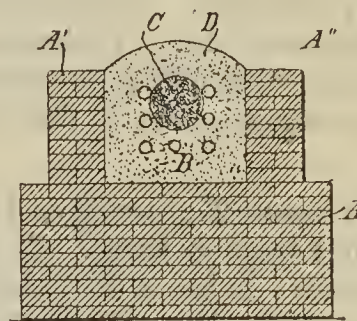


Fig. 539.



zu behandelnde Gemisch hat. Vorzugsweise ist körnige Kohle geeignet; eine Körnergrösse von 4 bis 5 mm ist zweckmässig, wenn der Kern nahezu 2,5 m lang angenommen wird. Der Höchstbetrag an elektrischer Energie sich auf etwa 100 000 Watts beläuft, wofür ein Korndurchmesser von 25 cm angewendet wird. Man lässt die Grösse der Bestandtheile oder Körper an den Kernenden abnehmen, wodurch ein innigerer Elektrodencontact und in Folge dessen ein leichterer Stromdurchgang erzielt wird. Ein Stück des Kernes bezeichnet, welches in dieser Weise aus Körnern geringerer Grösse zusammengesetzt sein soll. Wichtig ist eine Maassnahme, durch welche verhindert wird, dass das zu behandelnde Material mit den Elektroden in Berührung kommt, in diesem Falle leicht eine Krustenbildung an den Elektroden auftritt, die den Stromdurchgang des Stromes beeinträchtigt. Aus diesem Grunde lässt man die Elektroden in den Körper des Kernes bei *c* vorspringen. Zum Zwecke, die innige Berührung der Kernbestandtheile und der Elektroden zu unterstützen, bringt man unter dem Kern ein Gewicht *W* an. In der Umgebung des so hergestellten Kernes wird die oben bezeichnete Materialmasse, die der starken Erhitzung unterzogen werden soll, angeordnet. Man wendet eine in den Verhältnissen zu wechselnde Mischung folgender Zusammensetzung an: 20 Th. Kohle (Koks o. dgl.) in kleinen Stücken, 29 Th. Sand, 1 Th. gewöhnlichen Salzes und 2 Th. Sägemehl oder Kork. Diese durch innige Mischung gewonnene Mischung wird um den Kern aufgeschichtet, so dass sie denselben vollständig auf der ganzen Länge umgibt.

In der Fabrik an den Niagarafällen verwendet man 34,2 Proc. Koks, 54,2 Proc. Sand, 1,7 Proc. Sägemehl und 1,7 Proc. Kochsalz. Das Salz erleichtert die Einwirkung des Koks auf die Schwefelsäure, ohne selbst an der Reaction theilzunehmen. Es gelangt während der elektrischen Erhitzung in die kälteren Schichten durch Destillation und erleichtert die Trennung der einzelnen Zonen in dem Material nach beendeter Arbeit. Die Gase, welche sich aus dem Sägemehl entwickeln, lockern das Material auf und bewirken, dass das bei der Reaction zwischen Koks und Sand entstehende Kohlenoxyd leicht entweicht. Die Oefen bestehen aus Scharmotte, sind 1,6 m weit und 1,6 m hoch. Es bleiben nur die dicken Seitenwände der Oefen bestehen, während die Vorder- und Hinterwände für jede Schmelze neu aufgebaut und nach der Arbeit wieder abgetragen werden. Die Elektroden bestehen aus 60 Kohlenstäben von 0,7 m Länge und 8 cm Durchmesser, welche an den Enden mit Kupferstäben verbunden sind, durch welche der Strom zugeführt wird. Zwischen die einzelnen Kohlenstäbe wird Graphit gepackt, wodurch die Oxydation der Kohlen verhindert wird. Zwischen die Enden der Elektroden wird ein Gewicht *W* gefüllt, so dass ein Cylinder aus Koks die Elektroden verbindet und bewirkt, dass der Strom in einzelnen Lichtbogen übergeht.

Der Strom, welcher mit 2200 Volt Spannung geliefert wird, wird durch einen Transformator auf 85 bis 220 Volt, im Mittel 165 Volt gebracht. Zur Aenderung des Widerstandes zum Schliessen und Oeffnen des Stromkreises dient ein Wasserrheostat, welcher aus einem

eisernen Gefäss mit Salzlösung besteht. Durch Heben und Senken einer darin befindlichen Eisenplatte wird der Strom geöffnet oder geschlossen. Es wird mit Wechselströmen gearbeitet. Die Beschickung beträgt 150 hk, wovon 3 Proc. auf den in der Mitte befindlichen Kokscylinder entfallen. Zu Anfang ist ein Strom von 190 Volt erforderlich; durch die Erwärmung der Elektroden wird der Widerstand verkleinert und die Spannung auf 125 Volt herabgesetzt. Die Stromstärke ist zu Anfang 1700 Ampère, während des Processes selbst 6000 Ampère. Der Widerstand sinkt beständig ab, weil sich eine Schicht von Graphit bildet, die den Durchmesser und die Leitfähigkeit des in der Mitte befindlichen Kokscylinders beständig vermehrt. Die Charge dauert 35³/₄ Stunden. Es entstehen aus 150 hk Rohmaterial 33 hk Carborundum und 24 hk amorphes Siliciumcarbid. Verbraucht werden im Ganzen 26 400 Kilowattstunden, für jedes hk Carborundum also 800 Kilowattstunden. Eine halbe Stunde nach dem Beginn der Arbeit treten die Zersetzungsproducte des Sägemehls auf. Das in Folge der Reaction:



auftretende Kohlenoxyd bildet sich erst nach 3 bis 4 Stunden in solchen Mengen, dass es zünden kann. Es sind dann die Wände und das obere Ende des Ofens ganz von Flammen umspült, 5 bis 6 Stunden nach Beginn tritt die Natriumflamme auf, und das Material sinkt allmählich ein. Man füllt den Ofen immer wieder auf.

Beim Abtragen wird zuerst eine Schicht entfernt, die 11 Proc. Salz, 56 Proc. Kieselerde und 33 Proc. Kohle enthält. Darunter liegt eine gut abgegrenzte Schicht von amorphem Siliciumcarbid, die über 40 Proc. der Gesamtmasse ausmacht. Sie hat ebenfalls die Formel SiC , ist aber weich und werthlos. Es ist noch nicht gelungen, sie in die krystallinische Varietät Carborundum zu wandeln. Die letztere, das eigentliche Carborundum, umgibt den Kokskern in einer Schicht von 25 cm Dicke. Sie wird von einer Kruste gut ausgebildeter Krystalle an ihren äusseren und inneren Grenzflächen umgeben. Unter dem Carborundum befindet sich schön krystallines Graphit, der wahrscheinlich dadurch entstanden ist, dass das Carborundum aus dem Kokskern überschüssigen Kohlenstoff aufnimmt und beim Abkühlen wieder ausscheidet. Auch der Kokskern ist aus gleicher Ursache zum Theil ebenfalls in Graphit verwandelt. Zuweilen findet man auf den Carborundumkrystallen dünne, fedrige Massen, die auch aus hexagonalem Carborundum bestehen und wahrscheinlich durch Condensation des gasförmigen Carborundums sich gebildet haben. Die Hauptmasse des Carborundums besteht aus Krystallaggregaten, die zerkleinert durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) von der Hauptmenge des Eisens und Thonerde befreit werden. Die Sortirung des Materials erfolgt nach der Korngrösse. Das durch Säuren gewaschene Rohmaterial enthält 69,10 Proc. Si, 30,2 Proc. C, 0,49 Proc. Al_2O_3 und 0,15 Proc. CaO, während der Formel SiC 70 Proc. Si und 30 Proc. C entsprechen. Die Krystalle sind hexagonal und haben das spec. Gew. 3,12. Sie sind unschmelzbar und erleiden auch beim starken Glühen im Sauerstoffstrom nur einen geringen Verlust. Schwefel wirkt bei 1000° ohne Einwirkung, Chlor wirkt bei 600° schwach, bei 1200° schnell unter vollständiger Zersetzung ein. Aufgeschlossen wird das Material durch Schmelzen mit Aetzkali oder Salpeter. Der Kohlenstoff wird durch Erhitzen mit Bleichromat bestimmt.

Die Härte des Carborundums liegt näher an 10 als an 9 und auch Diamant kann mit Carborundum polirt werden. Man kann durch Mischung mit Thon, Feldspath und Wasserglasvermirung und Glühen aus Carborundum Schleifsteine beliebiger Form und Grösse herstellen. Man verwendet das Carborundum als Pulver, als geformte Schleifsteine oder, auf Papier aufgetragen, als Schleifmittel in Stahl- und Eisenindustrien, zum Schleifen von Glas und Porzellan, sowie als ausgezeichnete Ersatz für Ferrosilicium bei der Stahlbereitung (J. 1898).

Calciumcarbid. Wöhler stellte im J. 1862 zuerst Calciumcarbid und Acetylen her. Die älteste Patentanmeldung auf die Herstellung von Calciumcarbid durch Elektricität (1891) stammt von Böhm (Z. angew. 1899, 1059). In Deutschland wurde die Aufmerksamkeit auf die technische Herstellung und Verwendung von Calciumcarbid durch Bullier's Patent gelenkt (J. 1894, 384). Er schlug vor in Moissan'schen Ofen 56 Th. gebr. Kalk mit 36 Th. Kohlenstoff zu schmelzen und das erhaltene CaC_2 zur Herstellung von Cyanverbindungen und Acetylen zu verwenden.

Die Herstellung von Calciumcarbid wurde nun von mehreren Fabriken angenommen. Anfangs wurden Kalk und Kohle in einem beliebigen elektrischen Schmelzofen zusammengeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde die Masse aus dem Ofen genommen und von den unzersetzten Stoffen getrennt. (Vgl. J. 1897, 353.) Um grosse Blöcke zu erzeugen, wurde dann die obere Elektrode während des Schmelzens gehoben (J. 1896, 266 u. 270) oder der Boden gesenkt. In St. Marcello (Italien) haben

n (Fig. 540) drei gegen einander geneigte Kohlen, die von aussen mittels Hand- auf und nieder geschraubt werden können. Die Beschickung wird von oben in einen Trichter zugeführt und fällt auf eine mit mehreren Graphitlagen überdeckte Eisenplatte, die mittels einer Schraubenspindel über die ganze Höhe des Ofens ver- senkt werden kann. Das Innere des Ofens ist mit feuerfestem Stoff ausgekleidet.

399.) — Zur leichteren Säuerung wurde der Elektrode die Form eines Wagens gegeben (J. 3, 267). Der Boden des Ofens ruht auf einem Gestell *A* (Fig. 541), welches auf Schienen läuft, unter den gemauerten Thüren versehenen Obertheil *B* nach Belieben eingefahren bez. aus- gezogen werden kann. Dieser besteht aus einer Eisenplatte *a*, auf der eine ungefähr 20 cm dicke Schicht *k* von Elektro- kohle oder Koks (Steinkohlentheer) auf-

Fig. 540.

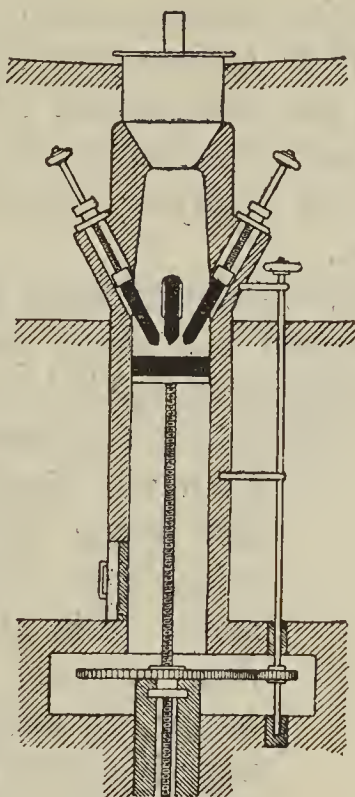
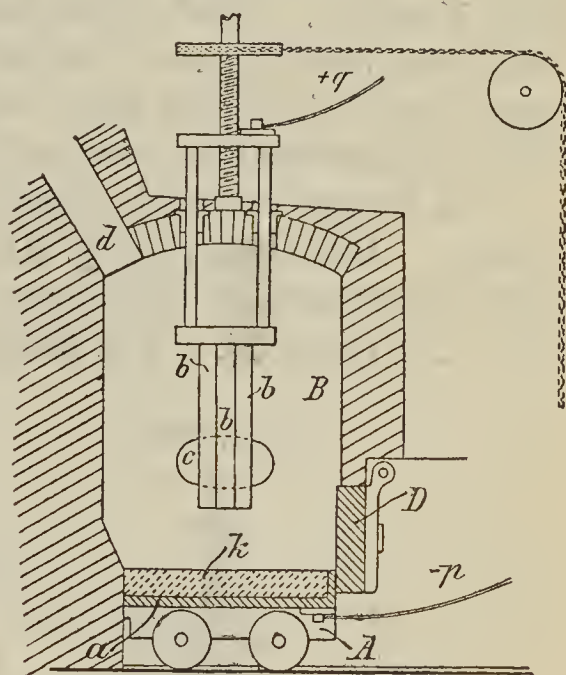


Fig. 541.



gebracht wird, so dass sie die Herdsohle bildet. Indem die Eisenplatte *a* mit den zuzuführenden Kabeln *p* des einen Dynamopols verbunden ist, stellt sie in Gemein- schaft mit der Koksdecke *k* zugleich die eine Elektrode der Ofens dar. Auf diese Elektrodensohle wird das aus einer gleichförmigen Mischung von Kohle und Kalk be- stehende Beschickungsmaterial nicht früher, als bis der Ofen geschlossen, zusammen- geschlossen und in Betrieb gesetzt ist, mittels mechanischer Zuführvorrichtung allmählich geschüttet. Entsprechend der Vermehrung der Schichthöhe bez. zur Regelung derselben die oberen zu einem Bündel vereinigten, mit den Speisekabeln *q* an geeigneten Stellen Fassungen verbundenen Elektrodenkohlen *b* gehoben werden, zu welchem Zweck dieselben in aufziehbarer Aufhängung mit Spindelantrieb angeordnet sein müssen. Eine Beschickungsöffnung ist bei *c* an der jenseitigen Ofenwand ersichtlich; der Abzug für die Gase ist mit *d* bezeichnet. Durch mechanische, unter Zu- nahme von Stocher- oder Aufrührwerkzeugen bewerkstelligte Beschickung kann den stehenden der Kohlenelektroden *b* das umzuwandelnde Behandlungsgut in gleich- mässiger Ausschüttung dargeboten werden. Die Rohmischung besteht aus 56 Th. Kalk und 66 Th. dichter Kohle. Nach Einschiebung des die Ofensohle bildenden Wagens *A* zunächst die an der Ofenbrust vorgesehene Thür dicht geschlossen. Nunmehr wird der elektrische Arbeitsstrom von der Dynamomaschine eingeschaltet, von 1700 bis 2000 Amp. und 65 bis 100 Volts, und zugleich werden die oberen Elektroden *b* zur Lichtbogenbildung der Sohlenschicht *k* genähert. Darauf wird die Rohmischung in den Ofen geschaufelt, so dass der Lichtbogen etwa 30 cm hoch um die Elektroden herum derselben bedeckt liegt; hierdurch lässt sich der Lichtbogen leichter gleichmässig erhalten. Das zeitweise Aufrühren der Mischung während des Betriebes ist deshalb nöthig, weil die Gase, die sich beim Lichtbogen bilden, beständig im Material eingeschlossen werden, welche andernfalls nicht leicht von selbst zerfallen, so dass dann zu

werk *y* befestigt sind. Sobald die Füllung des Ofens beendet ist, senkt er durch Drehen des Handrades *Z* allmählich die Kohlenelektrode *D*, bis sich unter Wirkung der Masse der Lichtbogen zwischen der Kohlenstange und dem Inhalte des Tiegels bildet. Man sieht die Kohle fast auf ihrer ganzen Länge rothglühend werden, während eine grosse weisse Flamme aus der Einfüllöffnung *E* herausschlägt. Der Arbeiter regelt die Stellung der Elektrode nach den Angaben des Ampèremeters und besonders des Voltmeters. Den Stand der Reaction beurtheilt er nach der Grösse und Farbe der Flamme. Wenn der Process ungefähr beendet ist, öffnet ein Arbeiter die Ausflussöffnung, während ein anderer den Ofen durch die Einfüllöffnung *E* aufs Neue füllt. Das geschmolzene Carbide fliesst aus in das Gefäss *C*, in welchem es noch im festen Zustande erstarrt. Die Elektrode bleibt innerhalb des Schmelzraumes, der Strom wird nicht unterbrochen. Der Gang des Ofens ist mithin ununterbrochen, gleichwohl können Beschickung und Entleerung des Ofens abwechselnd nacheinander folgen. Das Abziehen der Schmelze wird ungefähr alle 40 Minuten vorgenommen.

Siemens & Halske (J. 1898) setzen unter die Abstichöffnung ein Vorsatzstück *T* (Fig. 543) so, dass die geschmolzene Masse über dasselbe abfliessen kann, die durch die Abstichöffnung tretende Rohmischung aber durch dasselbe aufgehalten wird. In Fig. 543 bedeutet *K* die obere bewegliche Kohlenelektrode, *F* den den Tiegel umgebenden Eisenkasten, *C* die Scharmottefütterung, *K'* eine aus Kohlenplatten und Eisen bestehende Schicht, in welcher die Abstichöffnung *A* angebracht ist, *T* das erwähnte Vorsatzstück. Dieses Vorsatzstück besitzt oben eine kegelförmige Fläche und wird der Abstichöffnung von unten so weit genähert, dass das aus der letzteren heraustretende Material sich in dem Böschungswinkel *B* des Vorsatzstücks *T* legt, ohne über dasselbe hinauszufallen. Das Rohmaterial *P* kann also durch den Ofen und unter der oberen Elektrode frei nach unten in demselben Verhältniss, wie dasselbe im Lichtbogen verarbeitet und abgeführt wird, aber durch das Vorsatzstück am Herausfallen

Fig. 543.

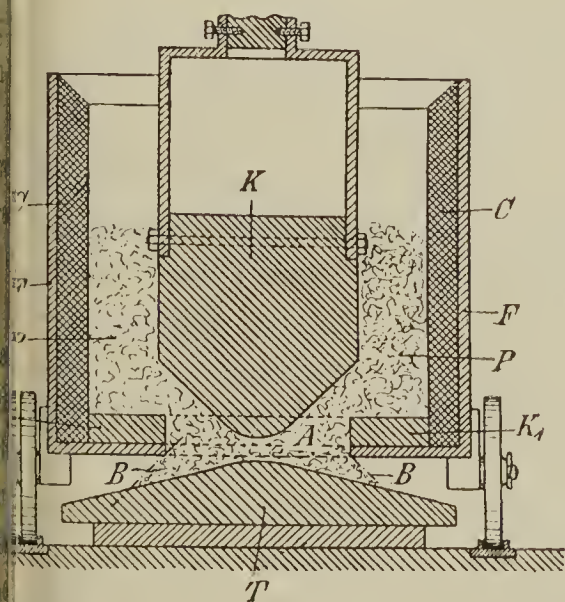
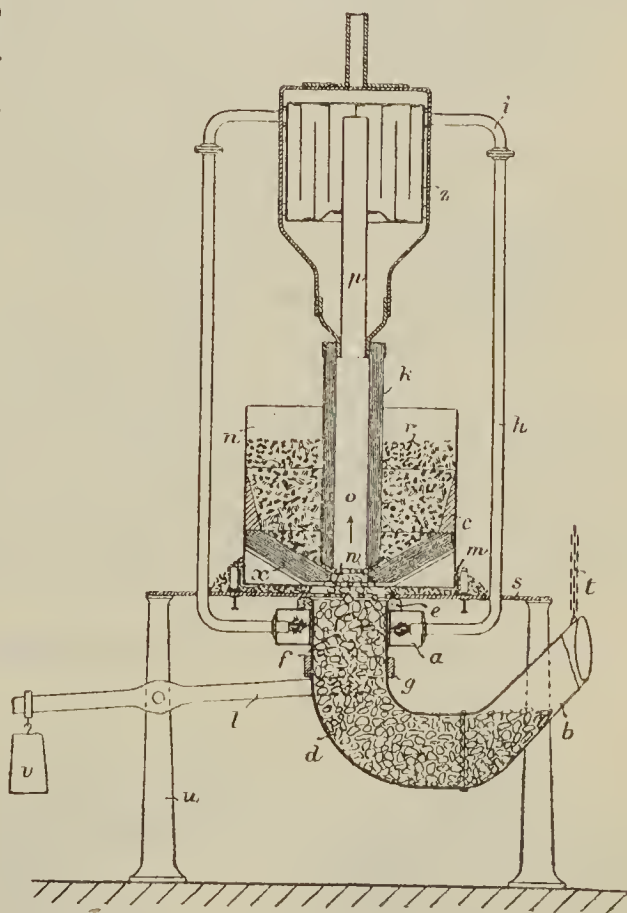


Fig. 544.



ert. Das auf der Kuppe von *T* sich ansammelnde geschmolzene Product dagegen über das Vorsatzstück hinweg ab.

Dieselben (J. 1899) empfehlen zum Abschluss der Luft als Abstichöffnung ein Rohr. In Fig. 544 ist *n* der Tiegel des elektrischen Ofens mit dem zu behandelnden Material *r*. *x* ist die untere Kohlenelektrode und *k* die obere rohrförmige Elektrode.

Kohlenelektrode. p ist das Eisenrohr, in welchem die durch den Kanal o kommende im Lichtbogen sich bildenden Gase aufsteigen und welches in den Staubfänger z mündet. Aus letzterem führen die Rohre i und h nach der Vorwärmekammer a . In die Oefen f der letzteren wird das zum Schornstein führende Abzugsrohr eingesetzt. Es ist unterhalb der Abstichöffnung w ein mittels eines mit pulverförmigem Material angefüllten Ringes e abgedichtetes Knierohr d angebracht, an welches sich ein an einer Kette hängender Schlauch b beweglich anschliesst. An einen am Knierohr angebrachten Bund g greift eine Hebevorrichtung l an, welche durch ein Gegengewicht v das Knierohr nach oben hält. Bei Beginn der Schmelze wird der Schlauch b ganz gehoben und das Knierohr d mit dem im Ofen zu behandelnden Material gefüllt, worauf mit dem Schmelzen begonnen wird. Sobald sich eine gewisse Menge des Schmelzproductes in der Abstichöffnung gebildet hat, wobei stets auch eine gewisse Menge des im Ofen vorhandenen Materials in die Abstichöffnung herunterfällt, wird der Schlauch etwas gesenkt, so dass das Material im Knierohr um eine kleine Strecke hinunterrutscht. Dieses wird in regelmässigen Zwischenräumen wiederholt, so oft sich in der Abstichöffnung die entsprechende Menge des Productes gebildet hat; der Schlauch wird in Folge dessen immer tiefer gesenkt, bis er eine beinahe wagrechte Lage einnimmt; dann wird das Material aus dem Schlauch herausgeschaufelt und der Schlauch wieder in die Höhe gezogen.

Die Schmelzöfen der Carbidfabrik zu Vernier bei Genf bestehen aus cylindrischen Tiegeln von 1,5 m Durchmesser und 0,8 m Höhe aus gepresster Lehmziegel, die von einem Eisenblechmantel umgeben sind. Vier Stichöffnungen sind in verschiedenen Höhen angebracht, mittels deren man den geschmolzenen Ofeninhalt aus verschiedenen Höhen des Ofens abziehen kann. Oben sind die Oefen mit einem cylindrischen Aufsatz aus Eisenblech versehen, der zum Einfüllen des Kohle-Kalk-Gemisches dient. Die Oefen beanspruchen beinahe je 500 Pf. (6000 Ampère und 57 Volt). In der in die einzelnen Tiegel tauchenden Elektroden wird durch Vereinigung von 6 Kohlenblöcken von 1,5 m Länge und 13 cm:23 cm Dicke gebildet, deren Gesamtquerschnitt 1794 q^c und deren Gewicht bis zu 390 k beträgt. Um den bei der Stromintensität nothwendigen sichern Contact zwischen den Kohleelektroden und den metallenen Stromführungen zu erzielen, werden die letzteren mittels besonderer Klebmittel gegen die Flächen der Kohlen angepresst (J. 1897, 350).

Der Carbidofen von Rathenau, der sich in Bitterfeld, in Neuhausen am Rheinfelden bewährt hat (J. 1899, 275) besteht aus einem mit hochfeuerfestem Material am besten Kohle, ausgekleideten Trichter, in welchem ein zweiter Trichter B (Fig. 545) in mässigem Abstände S vom ersten gehalten wird. Durch den inneren Trichter wird das Schmelzgute, die aus einem mächtigen Kohlenblock bestehende

Fig. 545.

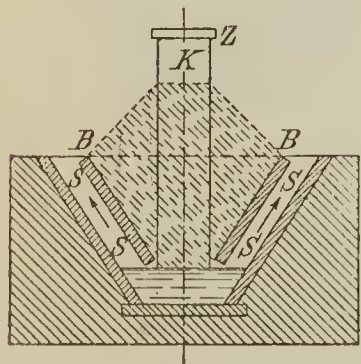
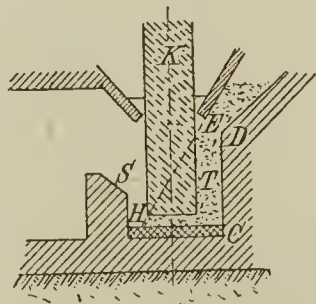


Fig. 546.



Elektrode K , während der Kohlenblock des Ofens die zweite Elektrode bildet. Die Kohlenoxydflamme kann durch den Ringspalt S' frei hinausschlagen, einen Theil des Gemisches hinaus schleudern. Ferner ist der weisse glühende Theil der Elektroden von der Luft abgeschlossen, so dass die Elektroden abbrennen kann; der Ofen erlaubt ununterbrochenen Betrieb, ähnlich dem Hochofens. — Nach ferneren Angaben (J. 1898) hat die Schüttung T (Fig. 546) nunmehr die Form $CDEH$ und wird an ihrer Grundfläche zwischen H und der Elektrode von der Stichflamme

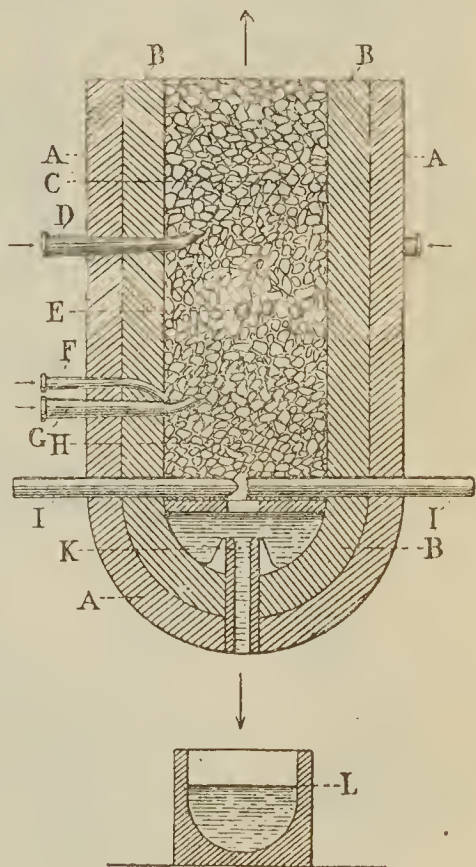
abgebrochen, ohne dass von dem Material, das an dieser Stelle schon im Zustand der Verflüssigung ist, zuviel nachstürzt. Damit beim Abstechen nicht zu viel Rohmaterial vom Schmelzbad mitgenommen wird, und nach dem Abstich zu grosse Mengen frischen Materials in den Lichtbogen gelangen, bringt man in der Höhe von *D* einen Schieber, bestehend aus einem Kohlenblock o. dgl., an, mittels dessen man die Zufuhr des Materials unterbrechen kann.

Pictet will das Gemenge von Kalk und Kohle durch Gebläseflammen bis 2400° erhitzen, dann durch Elektrizität auf 3000° . Der Ofen besteht aus einem senkrechten, von einem Mantel *A* (Fig. 547) umgebenen Schachte *B* aus einem geeigneten feuerfesten Materiale; er endet unten in ein mittleres, zum Abfluss des gebildeten Carbid schützendes Rohr, dessen oberes Ende etwas in den inneren Ofenraum hineinragt. Der Ofen wird mit einem gepulverten Gemenge von Kalk mit

schüssiger Kohle beschickt, welches entsprechend dem raschen erfolgenden Abfliessen des geschmolzenen Carbid im Schachte herabsinkt und in demselben drei Erhitzungsstadien von allmählich ansteigender Temperatur trifft. Die Erhitzung der obersten Zone *C* erfolgt durch Verbrennung überschüssigen Kohle mittels Pressluft, welche durch mehrere Düsen *D* eingeblasen wird; das Kohlekalkgemisch wird dabei auf etwa 1800 bis 2000° erhitzt. In der folgenden Zone *E* wird es der Verbrennungshitze eines Gemenges von Wasserstoff oder Wassergas mit Sauerstoff oder Kohlenoxyd ausgesetzt, welche durch eine oder mehrere Doppelröhren *FG* eingeblasen werden, ausgesetzt und dadurch auf etwa 2300 bis 2400° bis zum beginnenden Erweichen gebracht. Endgültig gelangt es in der untersten Zone *H* in den Bereich des Lichtbogens, welcher zwischen den starken Kohle-
elektroden *J* im Centrum des Schachtes überspringt. Der Ofen soll also nur wenig mehr als die für die eigentliche Carbidbildung nöthige Hitze liefern; der Verbrauch an elektrischer Kraft soll also bedeutend geringer sein als bei bisherigen Oefen. Zum Schutze der unteren Ofenwand gegen die hohe Temperatur des geschmolzenen Carbid ist die Vorrichtung getroffen, dass das Abflussrohr *K* etwas in den Ofenraum hineinragt. Dadurch bildet sich um den Rand des Abflussrohrs herum eine stagnirende Schicht des Carbid, welche sich etwas abkühlt und verdickt, und die darunter befindliche Ofenwandung gegen das über sie hinwegfliessende frische, etwa 3000° heisse Carbid schützt. Das Gefäss *L* dient zur Aufnahme des abfliessenden Carbid. Der Ofen arbeitet ununterbrochen, wenn für genügendes Nachfüllen der Beschickung gesorgt wird (J. 1898, 247 und 255).

Nach Nicolai (J. 1898) beträgt der Gesamtverlust im Ofen 22 bis 24 Volt. Durch diesen wird es erklärlich, weshalb 78 Volt als die zweckentsprechende Spannung zur Carbidfabrikation angegeben wird, obgleich es Thatsache ist, dass selbst für den stärksten Lichtbogen eine Spannung von 45 Volt ausreichend ist. Es zeigte sich ferner, dass das erhaltene Carbid, welches den Einwirkungen des elektrischen Stromes am längsten ausgesetzt wurde, das minderwerthigste war. Es wurde Carbid, das 330 l Acetylgas verbrauchte, umgeschmolzen; das so gewonnene Carbid erzeugte alsdann nur noch 290 bis 300 l, ein nochmaliges Einschmelzen des ursprünglichen Carbid ergab alsdann nur noch 250 l Ausbeute. Nicolai gewann annähernd gleichartig gutes Carbid erst dann, als er flache Oefen zur Anwendung brachte, in denen nur 5 cm dicke Carbidblöcke

Fig. 547.



zusammengeschmolzen wurden. Er empfiehlt die Vorrichtung Fig. 548 bis 550. einer durch ein Vorgelege *v* in Umdrehung versetzten Welle *a* ist ein durch die Ar mit der Nabe *c* verbundener Metallkranz *d* angeordnet, dessen Umfang durch zwei Achse *a* concentrische Stege *e* zu einer U-förmigen Hohlrinne ausgebildet ist.

Fig. 548.

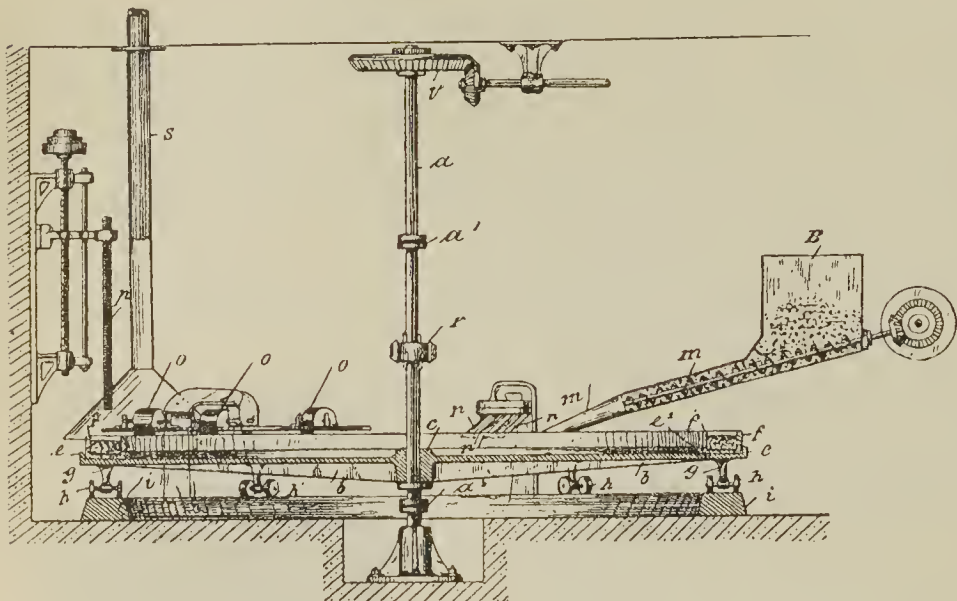


Fig. 549.

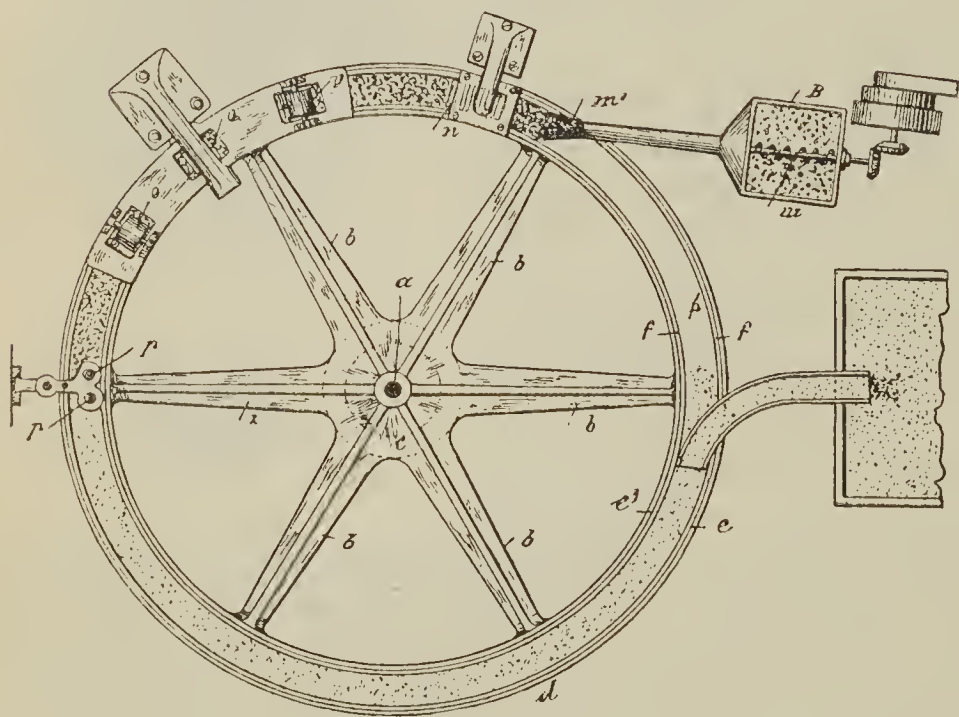
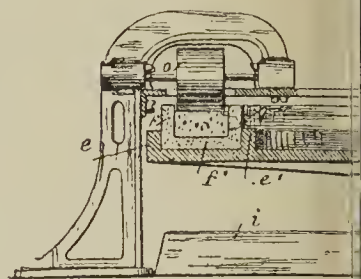


Fig. 550.



Innere dieser Hohlrinne mit einer gut leitenden doch feuerbeständigen kleidung *f* versehen, zu von der Welle *a* mit der sich an den Metallkranz *d* anschliessenden Arme leitende Verbindung hergestellt wird. Zur Unterstützung des Kranzes *d* unterhalb des Kranzum an verschiedenen St Haken *g* vorgesehen, welchen isolirte Laufrolldrehbar gelagert sind, v dieselben auf einer gemten Unterlage *i* aufr Die Zuführung von stoffen, von Kohle und I erfolgt ununterbrochen dem Behälter *B* aus eine Transportschnecke, welche das Material in ein Rohr *m'* in die H

rinne des Metallkranzes *d* befördert, so dass die stündliche Zuführungsmenge eine Veränderung der Geschwindigkeit der Schnecke variabel gestaltet und jeweiligen Verhältnissen angepasst werden kann. Zur gleichmässigen Vertheilung des in die Hohlrinne eingeführten Gemisches sind an geeigneten Stellen sog. streifer *n* vorgesehen, welche in ihrer einfachsten Gestaltung aus zur Horizontalbewegung des Kranzes *d* schräg gestellten Platten bestehen und zwischen der Oberfläche des Bodens der Hohlrinne und ihrer abstreifenden Kante *n* einen bestimmten Spielraum bestehen lassen. — Um weiterhin das gleichmässig durch die Abstreifvertheilte Gemisch fest zusammenzupressen, sind mehrere federnde Walzen *o* vorgesehen, welche mit ihrer Längsrichtung radial zum Metallkranze *d* aufgestellt sind und bei Drehbewegung des letzteren ebenfalls in Umdrehung versetzt werden, indem sie durch den Andruck auf die Oberfläche des in der Hohlrinne befindlichen Kohle-

kgemisches selbstthätig abrollen. — Zur Schmelzung des in der Rinne befindlichen Stoffes ist an geeigneter Stelle des Metallkranzes *d* eine ihrer Höhenlage nach verbbare Elektrode *p* vorgesehen, die entweder automatisch geregelt oder von Hand gehoben werden kann. Der stromleitende Schluss wird einerseits durch den an die Stromquelle angeschlossenen Contact *p*, andererseits durch die mittels eines Schleif- es *r* an die Rückleitung angeschlossene Welle *a* bewirkt, wobei durch die Arme des Kranzes *d* eine metallische Verbindung mit der feuerbeständigen gut leitenden Aus- dung *f* hergestellt wird. Die Achse *a* ist in geeigneter Weise durch Isolirscheiben den übrigen stromleitenden Metalltheilen der Vorrichtung isolirt, während die an der Schmelzstelle sich entwickelnden heissen Gase durch Rauchfänge ins Freie be- ret werden. Die Entnahme des durch den elektrischen Strom erzeugten Carbid- der Hohlrinne erfolgt durch ein schräg gestelltes Messer *t*, welches, ähnlich ein Hobeisen, die in der Hohlrinne befindliche, inzwischen wieder erhärtete Carbid- schicht spanartig abstreift und seitlich in einen hierzu vorgesehenen Be- er führt.

Auf die sonstigen Verfahren und Vorschläge sei verwiesen ¹⁾.

Das Calciumcarbidwerk in Meran erhält von dem Electricitätswerke der Etsch Pf., wofür dasselbe jährlich 80 000 Mark zu entrichten hat. Der für den Betrieb der Oefen endende Strom wird in 3 Umformern von je 260 KW auf eine Spannung von 33 Volt gebracht. den Betrieb ununterbrochen durchführen zu können, sind sie in Gruppen von je zweien mmengefasst; zu jeder Gruppe gehört eine auf einem Laufkrahnen über beiden Oefen bewege- Elektrode, mit der abwechselnd einer der beiden Oefen betrieben wird, während der andere ert bez. frisch gefüllt wird. Längere Betriebsunterbrechungen werden nur beim Aus- seln der gebrauchten Elektrode gegen eine frische nöthig. Die Herstellungskosten en sich (J. 1899, 275) folgendermaassen:

Rohmaterial: Erforderlich sind erfahrungsgemäss für 1 t Carbid

a) 650 k Kohle	20,80 Mark
b) 940 k Kalk	15,05 „
Elektroden	13,20 „

Kraft:

a) 6400 Pferdekraftstunden, bei einem Preise von 40 Mark pro Jahr und Pferdekraft, für die Carbiderzeugung selbst	36,65 „
b) 200 Pf. für 1 t Carbid für Zerkleinerung, Wägung, Trans- port, Elektrodenherstellung, Energieverlust in den Lei- tungen u. s. w., bei einer Production von 6,5 t des Tages	4,— „

Handarbeit: 21 Tages- und 9 Nachtarbeiter 14,80 „

Amortisirung des Materials und der Einrichtungen 19,90 „

Generalunkosten (Gehälter, Steuern, Patentlicenzen, Miethen, Heizung, Fuhrwerk, Bureaukosten) 16,20 „

Transport von der Fabrik zum Bahnhof 2,40 „

Reparaturen und Erneuerung des Materials 6,— „

zusammen 149,— Mark.

Die Herstellungskosten des Carbides hängen nach Wolff (J. 1898) im entlichen ab von: 1. dem Preis der Kraft, 2. dem Preis der Rohmaterialien und on der Ausbeute. Als Kraft kommt Electricität und für die Erzeugung derselben Wasserkräfte in Betracht. Der Kalk soll nicht mehr als 2 Proc. Beimengungen en und vor allen Dingen von Kieselsäure, Magnesia und Phosphaten möglichst frei und die Kohle, welche gewöhnlich in der Form von Koks verwendet wird, möglichst ig Schwefel und Phosphor enthalten. Die Ausbeute an Carbid bleibt noch erheblich er der Theorie zurück. Abgesehen von den Kraftverlusten, welche an den Turbinen am Transformator stattfinden und welche ungefähr 17 Proc. betragen, wird auch elektrische Energie am Ofen nur unvollkommen ausgenutzt. In gut eingerichteten

1) J. 1897, 345 bis 355; 1898, 243 bis 255; 1899, 256 bis 273.

und geleiteten Werken erhält man nur höchstens 4 k, während in den meisten Fabriken die Ergiebigkeit noch geringer ist und 3 k nicht wesentlich übersteigt.

Nach Liebetanz (J. 1899) verwendet das Carbidwerk Hagen i. W. vorwiegend das Hüttenwerk „Phönix“ in Berge-Borbeck nutzt Hochofengase zur Carbidfabrikation. Den Energiebedarf berechnet Pictet für 1 k Calciumcarbid mit 2950 w oder 3300 Watt, Sieber hingegen mit 4432 w oder 5130 Watt die Stunde. Nach Pictet ergibt demnach 1 eff. 24 Stunden 4,8 k Carbid, nach Sieber 3,44 k. In der Praxis erreicht man mit geeigneten Oefen in 24 Stunden für 1 KW 5 und für 1 eff. Pf. 3,68 k Carbid. Die zur Erzeugung von 1000 k Carbid demnach erforderlichen 200 KW bedingen 272 an den Ofenelektroden verbrauchbare Pf. Unter ausgiebiger Berücksichtigung aller Kraftverluste und unter Zugrundelegung eines Nutzeffectes von nur 75 Proc. der elektrischen und Antriebsmaschinen wären rund 410 Pf. notwendig, um obige 272 eff. Pf. an den Ofenelektroden zu erhalten.

Die Berechnungen des Wärmebedarfes für die Carbidbildung sind also sehr verschieden. Entsprechend



wollen Einige (J. 1895, 298) nur 2C auf 3000° oder gar nur auf 2000° erhitzen, Andere aber auf 3300° (J. 1899, 273). Jedenfalls wird die spec. Wärme der Kohle erheblich grösser sein als bei gewöhnlicher Temperatur¹⁾ und ferner ist der Wärmeverlust für das mit etwa 2500° flüchtige Kohlenoxyd zu berücksichtigen.

Somit würde sich folgender Wärmebedarf für die Bildung von Calciumcarbid ergeben:

Erhitzen von 24 k Kohlenstoff (C ₂) auf 3000°	360 hw
Reduction von 56 k Kalk (CaO) zu 40 k Ca ²)	1314 „
Erhitzen von 40 k Calcium auf 3000° (spec. W. 0,18)	216 „
		<hr/>
		1890 hw
C + O = CO (vgl. S. 37) = 294 hw	{	120 hw
28 k Kohlenoxyd auf 2500° 174 „		
		<hr/>
Wärmebedarf für 64 k CaC ₂		= 1770 hw
„ „ 1 k Carbid		= 28 „

Diese 2800 w sind nach S. 528 = 3,24 Kilowattstunden oder 4,4 Stundenpferd³⁾; würde 1 Pf. in 24 Stunden theoretisch 5,4 k Carbid liefern können, unter Berücksichtigung der Wärme- und Kraftverluste aber wohl höchstens 4 k Carbid, wenn nicht die Wärme des Calciums und Kohlenoxyds zur Vorwärmung der frischen Mischung ausgenutzt wird. Ueber Pictet's Verfahren liegen noch keine Ergebnisse vor.

Die Verwendung des Calciumcarbids für die Herstellung von Acetylen wurde bereits auf S. 145 besprochen.

Kohlensäure, Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd.

Kohlensäure. Seitdem flüssige Kohlensäure in den Handel gebracht wird (S. 145) hat sich der Verbrauch derselben für Mineralwasserfabriken, Bierdruckapparate, Maschinen u. dgl. bedeutend gehoben.

Grosse Mengen Kohlensäure entweichen besonders am Rhein (Laachersee u. a.) aus Quellen oder Bohrlöchern dem Boden, ferner bei Eyach und Börstingen am Neckar. Die Kohlensäurequelle bei Sondra in Thüringen liefert stündlich 1000 cbm Kohlenoxyd bei 10 Atm. Druck. Das Gas ist frei von übelriechenden und übelschmeckenden Bestandtheilen und enthält über 99 Proc. Kohlensäure, der Rest ist Stickstoff. Vom letzteren lässt es sich durch das L u h m a n n'sche Verfahren (J. 1897) reinigen. Dasselbe besteht darin, Kohlensäure und Stickstoff bei hohem Drucke durch Wasser abzuscheiden zu lassen, darauf den Stickstoff aus dem Wasser durch reine Kohlensäure abzutreiben.

1) Die spec. Wärme von Holzkohle ist nach Weber zwischen 0—24° = 0,163, zwischen 0—224° = 0,239; Graphit bei 10° = 0,16, bei 200° = 0,296, bei 1000° = 0,47; für 3000° also als mittlere spec. Wärme mindestens 0,5 anzunehmen.

2) 1 k Ca zu CaO (in Lösung) 3284 w.

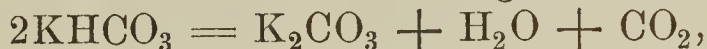
3) Die Bildungswärme von Calciumcarbid ist nach Forcrand (J. 1895) nur 1000 w für 1 k CaC₂, also unbedeutend.

en und die nun reine Kohlensäure bei niedrigem Drucke aus dem Wasser auscheiden. Die Kohlensäure wird dann durch Druckpumpe verflüssigt, und kommt in Flaschen in den Handel ¹⁾.

Künstlich wird Kohlensäure meist nach dem O z o n f'schen Verfahren gewonnen. Selbe beruht darauf, dass kohlensaurer Kalk und Koks oder Koks allein in getreten Oefen gebrannt, bez. verbrannt werden. Die sich entwickelnden Gase werden in Berührung mit Soda oder Potaschelösung gebracht, wodurch die Kohlensäure gebunden wird:



Bei Erhitzen der entstandenen Bicarbonatlösung im sog. Abtreiber wird die Kohlensäure wieder freigemacht und Monocarbonat zurückgebildet nach der Gleichung



auf die Kohlensäure durch Druck verflüssigt wird. Die sich beim Brennen des Kokes bildenden Gase werden zunächst zur Heizung des Abtreibekessels benutzt, in welchem sich die Bicarbonatlauge befindet, und gelangen dann in die Waschthürme. Diese sind Cylinder aus Eisenblech, welche innen ausgemauert und mit Kalksteinen gefüllt sind. Die Rauchgase treten am Boden des ersten Thurmes ein, steigen in demselben in die Höhe, werden durch Rohrleitung in den zweiten Thurm geführt u. s. w. Beim Aufsteigen in den Thürmen treffen die Gase mit Wasser zusammen, welches mittels einer Pumpe in den Waschthurm eingespritzt wird. In diesen Waschthürmen wird die Flugasche niedergeschlagen und SO_2 an Kalk gebunden. Die nunmehr abgekühlten Gase werden aus dem letzten Waschthurm durch ein Kapselgebläse abgesaugt und dann, nach dem sie zwecks vollständiger Befreiung von SO_2 ein mit Potaschelösung beschicktes Waschgefäß passiert haben, in die Absorptionsapparate gepresst. Meist sind mehrere Absorptionsapparate nebeneinander geschaltet, durch welche die Rauchgase der Reihe nach durchgezogen werden. Es sind cylinder- oder kastenartige Behälter aus Eisenblech, häufig mit Rührwerk versehen, in welchen sich Soda- oder Potaschelösung befindet. Die Gase treten am Boden des Apparates durch ein Siebrohr ein, durchstreichen in kleinen Blasen die Lauge, wobei ihnen ein Theil der Kohlensäure entzogen wird. Das übrige Gas sammelt sich über der Lauge, steigt in dem Apparate in die Höhe und trifft dabei mit weiterer Flugasche zusammen, die durch feine Düsen in die Absorptionsapparate eingepumpt wird, durch welche ebenfalls Kohlensäure gebunden wird. Haben die Gase in dieser Weise alle flüchtigen Bestandtheile durchgezogen, so gelangen dieselben ins Freie. — Die mit Kohlensäure gesättigte Lauge fließt durch Uebersteigrohre in einen Behälter ab, wird von dort durch eine Pumpe zunächst in den Vorwärmer gepumpt, wo sie durch die von dem Abtreiber fließende Monocarbonatlauge auf etwa 70° vorgewärmt wird, und gelangt dann in den Abtreibekessel. Dieser ist ein Röhrenkessel, welcher dem Kalk- oder Koksofen nachgebaut ist, und in welchem die mit CO_2 gesättigte Lauge zum Sieden erhitzt wird. Bei der Siedhitze gibt die Lauge ihre Bicarbonatkohlensäure ab und fließt dann nach dem erwähnten Vorwärmer, in dem sie durch die nach dem Abtreiber fließende Bicarbonatlauge vorgekühlt wird, gelangt dann in den Nachkühler und weiter in ein zweites Reservoir, aus welchem sie durch eine Pumpe wieder in die Absorptionsapparate gepumpt wird, um den Kreislauf von Neuem zu beginnen. — Die in dem Abtreiber freiwerdende Kohlensäure sammelt sich im Dome und gelangt von hier, mit Wasserdampf gemischt, zunächst in den Condensator, in welchem sich der Wasserdampf niederschlägt, und dann in das Gasometer. Aus diesem wird die Säure durch eine Pumpe abgesaugt; dieselbe durchzieht zunächst einen mit Chlorcalcium gefüllten Trockenthurm und hierauf einen

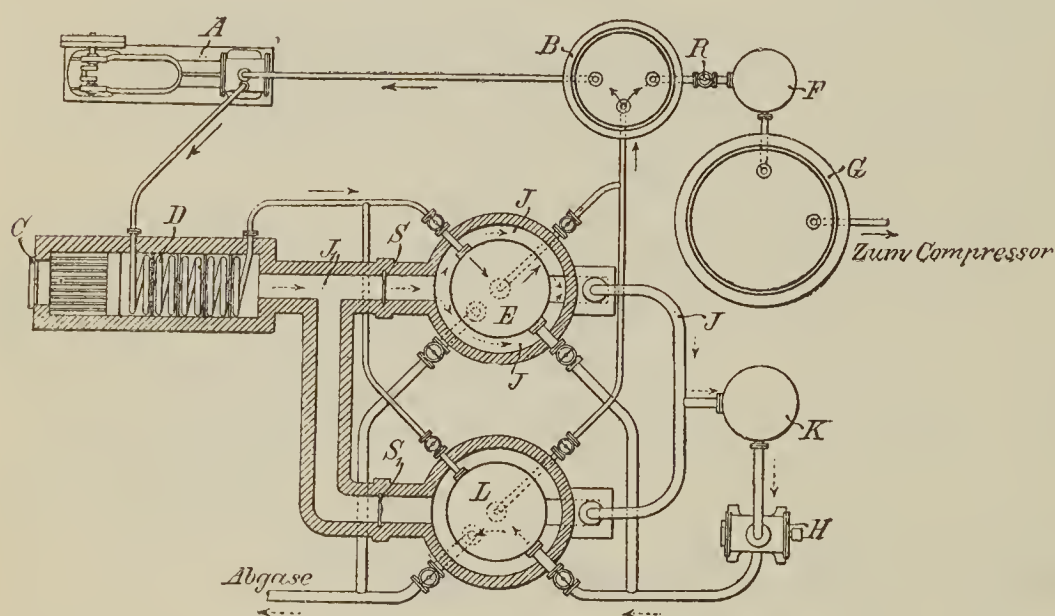
1) Kohlensäureflaschen sollen nach ihrer Herstellung ausgeglüht werden, um Explosionen zu verhüten. (Vgl. J. 1896, 453; 1897, 531.)

zweiten Thurm, in welchem sich frisch geglühte Holzkohle befindet, wodurch mechanisch mitgerissene Verunreinigungen und Riechstoffe entfernt werden. Nunmehr gelangt Kohlensäure in die Druckpumpe (J. 1898).

Raydt (J. 1897 und 1898) verbesserte das Verfahren dadurch, dass für die Absorption und für die Abgabe der Kohlensäure festes, trockenes Natriumcarbonat angewendet wird. Man bringt das Natriumcarbonat als Pulver in einem geschlossenen Behälter in Gegenwart der für die Umwandlung in Bicarbonat nöthigen Menge Feuchtigkeit so lange in Berührung mit dem Kohlensäure enthaltenden Gasgemisch, bis die Umwandlung des Monocarbonats in Bicarbonat ganz oder theilweise erfolgt ist. Dann wird die Zuleitung des Gasgemisches abgesperrt, und man treibt durch einfaches Erhitzen des Bicarbonatpulvers die Kohlensäure wieder aus, worauf das verbleibende Monocarbonat wieder mit dem Kohlensäure enthaltenden Gasgemisch behandelt wird und so fort.

Nach fernerem Angaben desselben (J. 1899) wird die zur Zersetzung des gebildeten festen Bicarbonats benötigte Wärmemenge ganz oder theilweise dadurch zugeführt, dass man erhitzte Kohlensäure durch das Bicarbonat hindurchleitet. Die in dem Ofen (Fig. 551) entwickelten Heizgase gehen bei offenem Schieber *S* und geschlossenem Schieber *S'* durch die Kanäle *J*, um das im Apparat *E* befindliche Bicarbonat zu

Fig. 551.



hitzen, und dann durch den Wascher *K* und den Ventilator *H* in den zweiten Apparat *L*, hier das Monocarbonat in Bicarbonat umzuwandeln, worauf die nicht benötigten Abgase in die Freie geleitet werden. Der Weg dieser Gase ist durch gefiederte Pfeile angedeutet. — In dem Ofen *C* ist eine Heizschlange *D* eingelegt, welche durch die spülenden Heizgase erwärmt wird. Durch die

Rohrschlange *D* wird reine Kohlensäure mittels der Pumpe *A* hindurchgepumpt und erhitzt; dieselbe tritt mit hoher Temperatur in das Innere des Entwicklungsapparates *E*, wo sie das Bicarbonat durchströmt. Die eingeleitete Kohlensäure sammt der bei der Zersetzung des Bicarbonats entwickelten Kohlensäure gelangt von *E* nach einem Gasbehälter *B*. Von hier wird die zur Heizung verwendete Kohlensäure wieder durch die Gaspumpe *A* angesaugt, um im Kreislauf wieder verwendet zu werden, während der durch die Entwicklung gewonnene Ueberschuss an Kohlensäure durch ein Regulirventil *R* durch den Trockner *F* in das Gasometer *G* gelangt und von hier aus beliebig weiter benutzt wird. Der Weg der Kohlensäure ist durch ungefederte Pfeile angedeutet.

Sauerstoff. Zur industriellen Herstellung des Sauerstoffs hat sich das Verfahren von Gebr. Brin bewährt; diese haben die praktischen Schwierigkeiten des Boussingault'schen Vorschlages überwunden, nach welchem Baryt im Luftstrom erhitzt und das gebildete Baryumsuperoxyd durch stärkeres Erhitzen wieder zerlegt wird. — Damit der Baryt porös und hart ist, wird er durch Glühen von Baryumnitrat

stellt. Das Nitrat wird allmählich in Scharmottetiegel gefüllt, welche in einem Koksfeuer auf ungefähr 880° erhitzt waren; es schmilzt schnell und tritt auch bald, bei der Entwicklung von Sauerstoff und Stickoxyden, Zersetzung ein. Diese Zersetzung dauert ungefähr 3 Stunden, während welcher Zeit der Tiegelinhalt durch die Gasentwicklung in lebhafter Bewegung bleibt. Es bleibt eine poröse Masse zurück, welche noch eine Stunde lang geglüht wird, um die Zersetzung zu vollenden. Man erhält auf diese Weise einen porösen und gleichzeitig harten Baryt. — Zur Reinigung der Luft dienen Trockenkammern, welche mit gebranntem Kalk gefüllt sind, und ein Stückchen von Aetznatron gefüllter Thurm. Die Luft wird erst über dem Kalk, dann durch das Aetznatron geleitet und ist beim Austritt aus den genannten Reinigungskammern fast frei von Kohlensäure und Wasser.

Ursprünglich wurden wagrecht eingemauerte Stahlretorten zum Erhitzen des Baryts benutzt, und zwar wurde zur Oxydation ein Luftstrom bei ungefähr 600° unter einem Ueberdrucke von etwa $\frac{3}{4}$ Atm. hindurchgeleitet, während die Desoxydation bei 850° unter Zuhilfenahme von Vacuumpumpen ausgeführt wurde. — Es wurde ermittelt, dass bei einer Temperatur von etwa 700° ein Luftstrom unter einem Ueberdrucke von etwa $\frac{3}{4}$ Atm. genügende Oxydation des Baryts bewirkte, und dass das gebildete Barymsuperoxyd bei derselben Temperatur und in einem Vacuum von einer Quecksilbersäule einen grossen Theil seines Sauerstoffs wieder abgab. Theoretisch kann 1 k Baryt ungefähr 1,2 hl Sauerstoff absorbiren und selbstverständlich diese Menge wieder abgeben. Bei der alten Praxis unter Anwendung verschiedener Temperaturen für Oxydation und Reduction erhielt man ungefähr die Hälfte der theoretischen Menge, während man bei dem jetzigen Verfahren durch einmalige Oxydation und Reduction nur etwa 10 l Sauerstoff für 1 k Baryt erhält. Während aber eine Operation nach dem ursprünglichen Verfahren 4 Stunden in Anspruch nahm, werden dieselbe jetzt alle 10 bis 15 Minuten wiederholt werden, so dass die in einer ebenen Zeit erzielte Sauerstoffmenge trotzdem bedeutend grösser ist als früher. Bei dem verwendeten Apparat (Fig. 552 bis 554) werden die Heizgase in dem durch die Leitung *D* beschickten Generator *A* erzeugt. Die Luft tritt bei der verstellbaren

Fig. 552.

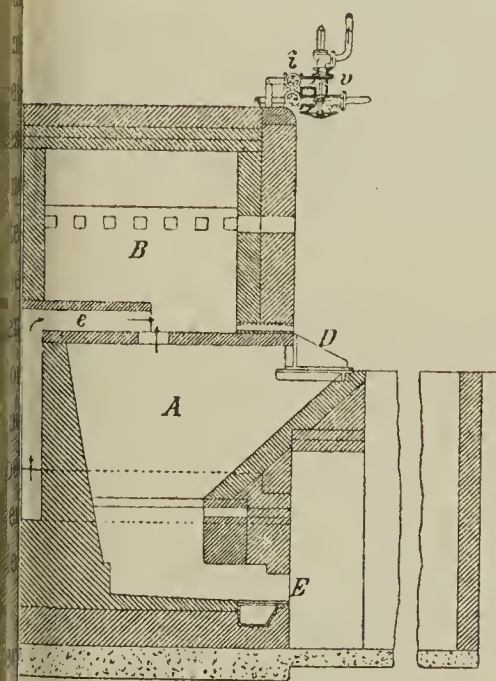


Fig. 553.

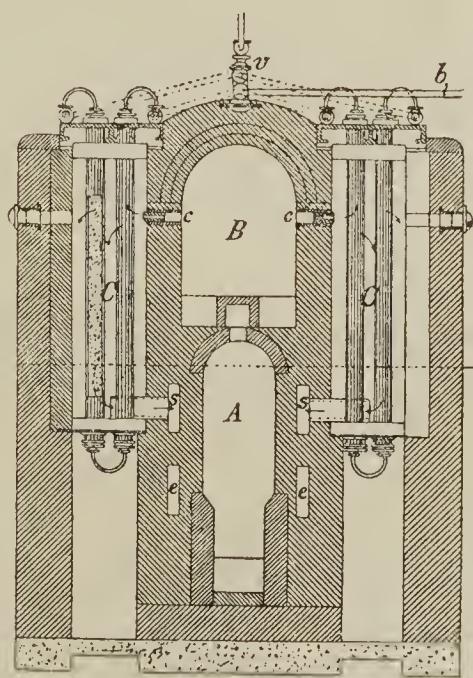
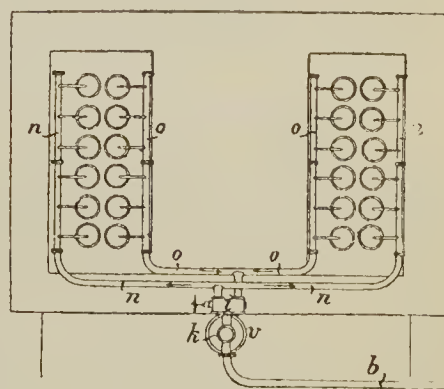


Fig. 554.

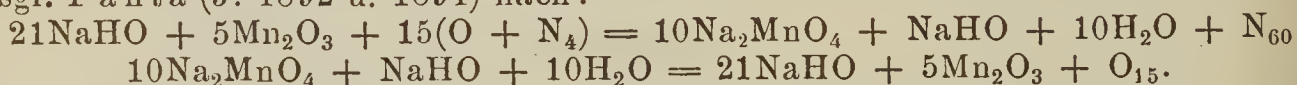


Leitung *E* ein. Die Generatorgase werden in der Kammer *B* verbrannt. Die Ventile *c* führen dem Verbrennungsraume die erforderliche Luft zu. Die heissen Verbrennungsproducte werden durch die Oeffnungen *e* den Retortenräumen zugeführt, von

wo sie nach Umspülung der Retorten am unteren Theile der Retortenkammer in Richtung der Pfeile in den Fuchs abgesogen werden. Eine Pumpe saugt die zur oxydbildung erforderliche Luft an und drückt dieselbe durch die Reiniger. Diese wird mittels Rohrleitungen und Ventile so verbunden, dass ein oder zwei Kalkreiniger einem Aetznatronreiniger zusammengeschaltet werden können. Die Luft geht von *a* durch einen selbstthätigen Umschalter in die Rohrleitung *b*, welche dieselbe den theilungsventilen *v* und *l* auf dem Ofen und durch diese zunächst den äusseren Reihen von Retorten zuführt, in welchen die Luft abwärts gedrückt wird, um von unten durch Verbindungsröhren in die inneren Retortenreihen überzutreten und in diesen abwärts zu steigen. Aus diesen Retorten wird die sauerstoffarme Luft durch ein unten angebrachtes Ventil abgelassen. Die Ventile *V* und *l* sind derartig eingerichtet, dass der Luft auch die entgegengesetzte Richtung ertheilt werden kann. — Ist die Oxydation genügend vorgeschritten, so stellt der Umschalter die Ventile derart, dass die Reihen ausgeschlossen und die Saugcylinder der Pumpe mit den Retorten verbunden werden. Durch die Druckverminderung in den Retorten schliesst sich das Luftablassventil selbst und stehen dann die Rohrleitungen *n* und *o* mit der Rohrleitung *b* in Verbindung. Sobald in den Retorten ein Vacuum von etwa 5 cm Quecksilbersäule erreicht ist, beginnt die Sauerstoffabgabe. Das Gas wird durch die Pumpe nach dem Gasometer gedrückt.

Bowmann (J. 1891) empfiehlt die Gewinnung von Sauerstoff mit einem Gemisch aus Braunstein und Natriumhydrat, welches bei einer Temperatur von etwa 450° in einem atmosphärischer Luft in mangansaures Natrium verwandelt, dann in einem Wasserdampfstrom wieder in Braunstein und Natriumhydrat und Sauerstoff zerlegt und im Luftstrom wieder in mangansaures Natrium zurückverwandelt wird. Das Product wird in Retorten eingefüllt, welche in zwei Gruppen unter einander und durch geeignete Umsteuerungen derart mit Dampf- und Luftleitung einestheils und Ableitungsrohren für Stickstoff und Sauerstoff anderentheils verbunden sind, dass abwechselnd die eine und dann die andere Gruppe mit Luft- und Stickstoffleitung und dann mit Dampf- und Sauerstoffleitung in Verbindung gebracht werden kann, in einer Gruppe also Sauerstoff aufgenommen wird, während die andere ihn abgibt, und umgekehrt. — Chapman (J. 1893) will Luft durch flüssiges Aetznatron pressen, in welchem das gepresste Manganoxyd vertheilt ist.

Desgl. Fanta (J. 1892 u. 1894) nach:



Aehnlich Lapointe (J. 1897). — Parkinson (J. 1892) empfiehlt Permanganat.

Kassner empfiehlt Calciumplumbat, Ca_2PbO_4 . Durch Erwärmen mit Alkalicarbonat zerfällt dieses in Calciumcarbonat und Bleisuperoxyd; letzteres gibt beim weiteren Erhitzen freien Sauerstoff; das zurückbleibende Gemenge von Bleioxyd und Calciumcarbonat geht bei stärkeren Erhitzen und Ueberleiten von Luft wieder in Calciumplumbat über. Auch Chapman (J. 1893) will Calciumplumbat verwenden¹⁾.

Verflüssigung atmosphärischer Luft nach Linde (J. 1896). Wenn man ein Gas unter einem gewissen Druck in einen Raum ausströmen, in welchem ein niedrigerer Druck herrscht, so ist die Temperatur des ausgeströmten Gases, nachdem es wieder zur Ruhe gelangt ist, dieselbe, welche ihm vor dem Ausströmen eigen war. Solange das Gas vollkommen den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgt. Sobald aber mit einer Volumvergrösserung ein Verbrauch von latenter Wärme verbunden ist, Ueberwindung dieser inneren Kräfte verbunden ist, so wird das Gas nach der Ausströmung eine niedrigere Temperatur zeigen als vorher. Nun sind bekanntlich die atmosphärische Luft die genannten Gesetze selbst bei gewöhnlichem Wärmeverbrauch nicht streng richtig, und haben insbesondere die Versuche von Thomson und Joule

1) Vgl. J. 1885, 329; 1887, 611; 1888, 550; 1889, 498; 1890, 567; 1891, 1896, 454.

entgegenströmen, wobei die zur Verdampfung und Wiedererwärmung des Sauerstoffs erforderliche Wärme der comprimierten Luft entzogen wird. Auf solche Weise wird vollständige Wiedergewinnung der zur Abkühlung und Verflüssigung der Luft gewendeten Kälte erreicht und hat die Maschine lediglich die zur Deckung der Verdampfung erforderliche Kälte zu produciren. Zur Füllung der Maschine mit Gas und zum Entleeren des verflüssigten Gases dient die Speisepumpe *P*.

Die Herstellung von 1 k flüssiger Luft erfordert nach Linde (J. 1899) noch eine Entlohnung von etwa 3 Pf., doch wird man die letztere bei Vervollkommnung der Maschinen auf 1 Pf. vermindern können. Bei Herstellung grösserer Mengen wird der Kostenpreis 0,1 Mark betragen. Zur Aufbewahrung kleiner Mengen bedient man sich doppelwandiger, im Zwischenraum vacuirt Glasflaschen, deren Aussenseite versilbert ist, um die Aufnahme von Strahlungswärme zu verhindern. Aus einer gut evacuirten Flasche ist der letzte Rest flüssiger Luft erst nach 14 Tagen verdampft. Für grössere Mengen sind noch keine entsprechenden Behälter vorhanden, die Verdampfung beträgt bei der Aufbewahrung in offenen Metallschalen 2 Proc. und es ist nicht zu hoffen, dass es gelingt, den Verdampfungsverlust unter 1 Proc. herabzusetzen. — Verwendung der flüssigen Luft in der Technik wird nach Linde nur eine beschränkte sein können. Die grossen Erwartungen, die sich in dieser Beziehung an die flüssige Luft geknüpft haben, schiessen weit über das mögliche Ziel hinaus. Die technische Verwerthungsmöglichkeit regelt sich nach folgenden Gesichtspunkten: 1. Ausnutzung der tiefen Siedetemperatur der flüssigen Luft (-190°); 2. Ausnutzung der Energie, zu motorischen Zwecken; 3. Ausnutzung der Eigenschaft der Flüssigkeit, um so sauerstoffreicher zu werden, je länger die Verdampfung anhält. Wegen des Kostenpunktes ist an die Benutzung als Kältemittel nur für den Fall zu denken, wenn es sich um so niedrige Temperaturen handelt, dass diese mittels Kältemaschinen nicht mehr herzustellen sind (die Grenze liegt bei -50°), es müsste denn der Kostenpunkt überhaupt nicht in Betracht kommen. Im Uebrigen bietet die flüssige Luft ein ausgezeichnetes Mittel für medicinische Zwecke; man kann Krankenzimmer mittels derselben gleichzeitig kühlen und ventiliren (sauerstoffreiche Luft!). Zur Leistung mechanischer Expansionskraft spielt sie nur eine untergeordnete Rolle. Der Gedanke, einen rationellen Motor herzustellen, ist nicht verwirklicht. Wo es sich nicht um den Kostenpunkt handelt, steht auch hier der Vortheil ausser Frage. Man wird z. B. die Leistungsfähigkeit eines Torpedos wesentlich erhöhen können, wenn man statt comprimierter Luft flüssige Luft verwendet. Die sauerstoffreichen Gemische werden zur vollkommeneren Verbrennung namentlich minderwerthiger Kohlen herangezogen werden können. Zu erwähnen ist die Verwendung von Petroleum und Kohlepulver mit flüssiger Luft zu Sprengzwecken. (Vgl. S. 606.)

Von L a d e n b u r g (J. 1899) wurden folgende Siedepunkte und Schmelzpunkte bestimmt:

	Siedepunkt	Druck mm	Schmelzpunkt
Sauerstoff	$-181,4^{\circ}$	745	—
Stickoxyd	$-142,4$	757	$-150,0^{\circ}$
Ammoniak	—	—	$-77,05$
Methan	$-152,5$	749	—
Aethan	$-85,4$	749	$-171,4$
Aethylen	$-102,65$	757	—

Ozon. Von den zahlreichen Vorschlägen zur Herstellung von Ozon ¹⁾ möge folgender erwähnt werden. Nach T i n d a l (J. 1895 u. 1899) liegt in dem Gehäuse (Fig. 556) die halbcylinderförmige Rinne *b* mit einer Emailleschicht. Die Rinne

Fig. 556.



1) J. 1890, 571; 1891, 526; 1892, 410; 1893, 479; 1894, 415; 1895, 369; 1897, 1898, 319; 1899, 320.

der Glasscheibe c bedeckt, welche durch gebogene, federnde Blechstreifen gehalten die wieder durch Schrauben niedergedrückt werden. Die Glasscheiben sind mit Reihe von Bohrungen versehen, durch welche Schrauben f hindurchfassen, in deren hohem Kopf f_1 die halbkreisförmigen Metallscheiben g befestigt sind. Durch Nuten h werden die Schrauben und mit ihnen die Scheiben g in ihrer Lage gehalten. Anschluss der Hochspannungsleitung erfolgt direct an den Schrauben f , während Anschluss der zweiten Leitung direct an das Gehäuse a erfolgt. Das zu ozonisirende Gas wird durch die Oeffnung k in den durch die Rinne b und die Glasscheiben c gebildeten Kanal ein- und durch die Oeffnung k_1 wieder ausgeleitet; während das Gas die Rinne durchströmt, tritt der Strom in dunklen Entladungen zwischen g und b ganz gleichmässig über.

Empfohlen wird das Ozon zum Bleichen von Garn, Dextrin u. dgl.; zum Verdicken von Wein, Geschmackverbesserung der Spirituosen u. dgl. Es wurde ferner gefunden, dass, wenn man zu sterilisirenden Flüssigkeit ausser den Bacillen oxydirbare Stoffe enthalten sind, beim Einleiten, in der Regel zuerst alle Oxydationen vorgenommen und dann erst die Bacillen getödtet werden; die Vernichtung der Bacillen jedoch geschieht beinahe augenblicklich und wirkt sich auf alle untersuchten Arten, also auch auf Cholera, Typhus, Milzbrand u. dgl. oder Krankheitserreger überhaupt. Für die Technik der Sterilisirung von unreinem Wasser lässt sich hieraus, dass das Ozon nur da mit Vortheil sich verwenden lässt, wo das Wasser ziemlich rein ist. Wo jedoch das Wasser viele faulige Bestandtheile enthält, wie es zum Beispiel auch in Flüssen der Fall ist, wäre diese Methode zu theuer. — Das reine Ozon, oder die ozonisirte Luft ist durchaus verschieden von der Waldluft, welche man sonst als ozonhaltig betrachtet; das reine, weder salpetersaures Ammoniak, noch Wasserstoffsuperoxyd, noch andere gasförmige enthaltende Ozon riecht „muffig“, wenn dieser Ausdruck gestattet ist, und auch in grosser Verdünnung nicht angenehm und erfrischend; in concentrirtem Zustand afficirt es unsere Athmungsorgane etwa wie Chlor. Auch der Geruch frischer Wäsche ist von demjenigen des Ozons ganz verschieden. Die Einführung von Ozon in Räume mit verdorbener Luft würde die darin befindlichen Menschen kaum angenehm berühren. (J. 1894, 417.)

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 , ist in den letzten Jahren von grosser Bedeutung geworden¹⁾. Zur Herstellung desselben wird Baryumsuperoxyd (S. 680) langsam in Wasser eingerührt. Die Mischung wird dann sich selbst überlassen und nur alle halben 10 Minuten lang umgerührt bis zu vollendeter Hydratisation. Die Arbeit dauert 3 bis 4 Stunden, nach welcher Zeit das Baryumdioxyd in einen dicken, vollständig weissen Brei umgewandelt ist. Inzwischen hat man sich in einem mit Blei ausgelegten Gefässe eine Mischung von Wasser und Fluorwasserstoffsäure hergestellt, das Gefäss selbst mit Eis derartig gekühlt, dass das Säuregemisch auf 10^0 abgekühlt wird, welche Temperatur während der Umsetzung nicht überschritten werden soll.

Nun beginnt man mit dem Zusatz des Baryumdioxydhydrats in Mengen von 1,5 bis 2 k auf ein Mal und unter fortwährendem Rühren. Die ganze Menge des Hydrats sollte in etwa 2 Stunden eingetragen sein und wird das Rühren 2 Stunden lang fortgesetzt. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die überstehende Flüssigkeit in ein anderes in gleicher Weise gekühltes Gefäss abgelassen. Die klare Flüssigkeit enthält einen Ueberschuss von Säure und die Verunreinigungen, welche aus den Rohstoffen stammen (Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyd). Zur Reinigung der unreinen Lösung werden nun vorsichtig kleine Mengen Baryumdioxydhydrat zugesetzt, bis alle Säure neutralisirt ist. Die Flüssigkeit verliert dann plötzlich ihre gelbe Farbe. Jetzt kommt es darauf an, die Lösung schnell durch Filtration von dem Niederschlage zu trennen. Das Filtrat muss sofort angesäuert und mit Schwefelsäure von Baryt befreit werden. Man lässt den ausgefällten schwefelsauren Baryt über Nacht absitzen und zieht die klare Superoxydlösung durch Heber ab. Oft wird auch

¹⁾ J. 1887, 611; 1888, 551; 1889, 499; 1890, 570; 1891, 533.

das mit Wasser angerührte Baryumsuperoxyd mit Kohlensäure unter Druck oder Phosphorsäure zerlegt.

Wasserstoffsuperoxyd lässt sich nach Wolffenstein (J. 1896) durch Destillation concentriren, es muss aber neutral oder sauer reagiren. Es darf keine Stoffe enthalten, welche zersetzliche Peroxyde liefern, wie z. B. die Schwermetalle, und es muss frei sein von unlöslichen Stoffen jeder Art, auch von ganz indifferentem chemischen Charakter, wie z. B. Sand. solches Wasserstoffsuperoxyd kann dann mit oder ohne Hilfe des luftverdünnten Raumes auf etwa 50 Proc. concentrirt werden. Soweit eingedampft, kann es nun entweder im Vacuum direct weiter erhitzt werden, wobei mit steigender Temperatur höher concentrirte chemische Wasserstoffsuperoxydlösungen überdestilliren, oder es kann zuerst mit einem in Wasser löslichen Extractionsmittel, z. B. Aether, ausgezogen werden. Der Aether wird abdestillirt, das Wasserstoffsuperoxyd, wie oben, aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei dann bei 65 Proc. Druck und 84 bis 85° 99proc. chemisch reines Wasserstoffsuperoxyd überdestillirt.

Das Wasserstoffsuperoxyd wird vornehmlich zum Bleichen von Federn (24 Stunden in einem ganz schwach ammoniakhaltigen Bade zu wiederholen) und von Tussahseide (welche gar nicht angreift, während Baryumsuperoxyd derselben ihren Glanz raubt) verwendet, auch Wolle, Elfenbein; auch für analytische Zwecke wird es vielfach gebraucht.

IV. Abschnitt.

Glas, Thonwaaren und Mörtelstoffe.

Glasfabrikation.

Geschichte. Glas ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, doch weiss man nicht, und wann es zuerst hergestellt wurde. Da aber der Belustempel in Aegypten, dessen Alter 2000 Jahre geschätzt wird, aus gebrannten Ziegelsteinen hergestellt ist, welche dann auch Glasur versehen wurden, so wird die Auffindung des Glases auch nicht viel später erfolgt.

Die Herstellung des Glases scheint dann zuerst in Aegypten vervollkommen zu sein. So sieht man sich auf den Reliefs der Königsgräber von Beni-Hassan am rechten Nilufer, die unter der 18. Dynastie, also etwa 1800 Jahre v. Chr. entstanden sind, neben anderen Gewerbtreibenden Glasbläser in Thätigkeit. Aus dem 17. Jahrh. v. Chr. stammen eine blaue und weisse gläserne Vasen, welche zeigt, dass die Aegypter schon damals die Kunst des Ueberfangens und die Anwendung des Schleifrades kannten. Sesostris liess im J. 1643 v. Chr. eine Bildsäule aus smaragdgrünem Glase giessen. Im alten Theben ist eine, der Königin Kamaka geweihte Schmuckperle mit eingeschliffenen Inschriften aus dem 15. Jahrh. v. Chr. aufgefunden. Hauptsitze der alten Glasindustrie waren Alexandria und die phöniciischen Städte Sidon und Tyrus; den erforderlichen Rohstoffe lieferten namentlich die Ufer des Belus, die Soda die Natronseen bei Memphis. Im Mittelalter lieferte der Orient nur schlechtes Glas.

In Rom wird ägyptisches Glas zuerst von Cicero erwähnt; dann kommen ägyptische Glasbläser nach Rom. Hier entwickelte sich die Glasindustrie derart, dass schon zur Zeit des Augustus werthvolle Kunstwerke aus den römischen Hütten hervorgingen. Als Trinkgefässe wurden in allgemeiner geschliffene Gläser verwendet, die Wände mit kostbaren Glasmosaiken belegt; in Pompeji kannte man bereits Glasfenster.

Nach Plinius wurde 1 Th. Sand mit 3 Th. ägyptischer Soda und etwas Braunstein vermischt; ausserdem scheinen theilweise gefärbte Schlacken verwendet zu sein. Wie zahlreiche Analysen zeigen, ist aber die Zusammensetzung der alten Gläser doch im Wesentlichen dieselbe geblieben, nur enthalten sie weniger Kalk, so dass es scheint, dass dieser lediglich aus den unedlen Rohstoffen stammt. Nach Girardin enthielt ein in einem römischen Grabe bei Rouen gefundenes Glas auch wesentliche Mengen von Blei, doch meint Peligot, dass die Alten noch keinen eigentlichen Bleikrystall kannten.

Mit dem Verfall Roms verloren auch die römischen Glashütten ihre Bedeutung; die Glasindustrie ging auf Veranlassung von Constantin I. (330) namentlich nach Byzanz, wo sich die Glasindustrie mehrere Jahrhunderte zu grosser Blüthe entwickelte, bis sie nach dem Fall auch des Reiches nach Venedig übersiedelte. Im J. 1289 wurden die Glashütten nach Murano verlegt, wo die Glasbläserkunst sich zu hoher Vollkommenheit entwickelte.

Inzwischen entwickelte sich auch in Deutschland eine selbständige Glasindustrie. Das erste Glas zeichnete sich wegen seiner Herstellung aus Holzasche als Kaliglas namentlich durch seine Widerstandsfähigkeit dem venetianischen gegenüber aus, ohne aber damals dessen Vollkommenheit zu erreichen. Glasmalerei und Spiegelfabrikation sind jedoch als deutsche Erfindungen hervorzuheben; erstere wurde 1389 von Deutschland nach Rom gebracht, und die anfangs kleinen Spiegel wurden im 12. Jahrhundert mit Blei-, seit dem 14. Jahrhundert mit Zinnamalgam belegt.

Immerhin war die Anwendung des Glases lange Zeit beschränkt, war es doch noch zu Luth Zeit eine Seltenheit, dass die Fenster der Privathäuser Glasscheiben hatten ¹⁾.

Zusammensetzung des Glases. . Sehen wir zunächst von den nur Alkalien geschmolzenen Gläsern ab, deren Zusammensetzung meist zwischen $R_2O \cdot 2SiO_2$ und $R_2O \cdot 4SiO_2$ schwankt und die, von Fuchs wegen ihrer Löslichkeit in Wasser, Wasserglas genannt wurden, so ist Glas ein durch Schmelzen hergestelltes Gemenge verschiedener Silicate, welches beim Abkühlen erst zähflüssig wird und dann zu einer amorphen, gewöhnlich durchsichtigen harten Masse erstarrt. Ausser den Verbindungen der Kieselsäure (die theilweise durch Borsäure ersetzt werden kann) Kalium oder Natrium müssen auch solche mit Calcium, Blei o. dgl. gleichzeitig vorhanden sein, um das Glas gegen Wasser u. dgl. möglichst widerstandsfähig zu machen.

Dumas meinte, Glas habe ebenso gut eine bestimmte Zusammensetzung als gewisse Mineralien, oder es sei doch ein Gemenge bestimmter Silicate; die von ihm untersuchten Gläser entsprechen dem Sättigungsverhältniss $Na_2O \cdot CaO \cdot 4SiO_2$. Da ein höherer Kieselsäuregehalt das Glas strengflüssiger und härter macht, der Kalk namentlich die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse bedingt, so bezeichnet Benrath als „Glas“ allerdings auch Silicate, deren Sättigung der allgemeinen Formel $RO \cdot 2SiO_2$ entspricht, hebt aber hervor, die für alle Zwecke der Glasfabrikation günstigste Zusammensetzung der Gläser (abgesehen von optischen Gläsern) liege zwischen den Grenzen $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ und $5Na_2O \cdot 7CaO \cdot 36SiO_2$, wobei Na durch K, Ca durch Pb ersetzt werden kann. Daraus würden sich folgende Zusammensetzungen ergeben:

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	PbO
K ₂ O . CaO . 6SiO ₂	70,6	—	18,4	11,0	—
Na ₂ O . CaO . 6SiO ₂	75,3	13,0	—	11,7	—
K ₂ O . PbO . 6SiO ₂	53,2	—	13,9	—	32,9
5K ₂ O . 7CaO . 36SiO ₂	71,5	—	15,6	12,9	—
5Na ₂ O . 7CaO . 36SiO ₂	75,5	10,8	—	13,7	—
5K ₂ O . 7PbO . 36SiO ₂	51,6	—	11,2	—	37,2

Zusammensetzung von im Handel vorkommenden Gläsern.

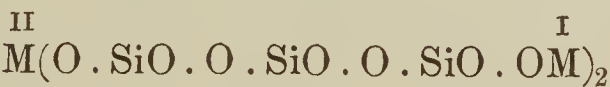
Natrongläser	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO
Fensterglas von Saarbrücken . .	71,27	12,50	—	14,13	—	1,44	—	—
Desgl. von Witten	72,25	13,02	—	13,40	—	1,23	—	—
Desgl. von Stollberg	72,42	12,71	—	13,81	—	0,93	—	—
Glaskolben v. Stender, Gr. Rüden	73,79	13,94	0,60	8,61	0,12	0,68	0,58	0,32
Spiegelglas von Münsterbusch .	72,31	11,42	—	14,96	—	—	0,81	—
Russisches halbweisses Hohlglas .	74,00	17,44	—	7,35	—	0,21	0,20	0,80
Desgl.	69,99	17,96	—	9,90	—	0,39	1,11	0,65
Venetianisches Fensterglas . . .	68,60	8,10	6,90	11,90	2,10	1,20	0,30	—
Weisses Glas von Bagneaux . . .	72,0	17,0	—	6,4	—	1,1	2,6	—
Französisches Arzneiglas	62,0	16,4	—	15,6	2,2	0,7	2,4	—
Englisches Spiegelglas	77,36	13,06	3,02	5,31	—	0,92	Spur	—
Desgl.	78,69	11,63	1,34	6,10	—	Spur	2,68	—
Amerikanisches Pressglas	75,00	18,62	—	5,18	0,52	0,19	0,11	0,38

1) Mathesius schreibt 1562: „Lasst es auch dankens werdt seyn, dass man auch feur mit glas für wind und kelt also verwaret, das dennoch die liebe Sonne und das taglicht dad in unsere stube und camin scheinen können, wenn man die Glasscheyben in ein bley setzet, fein darneben so genau aufzwicket das sie wasser halten, oder wenn man auch tafelglasrauf fischschuppen und quartirfenster macht“. Vgl. auch namentlich: Agricola: De re meta 1542 und Kunkel: Ars vitriaria 1689.

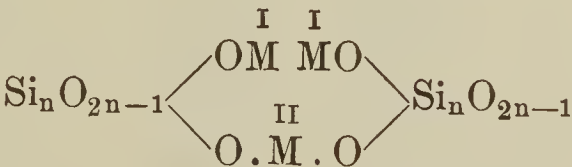
Kaligläser	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO
ses Glas aus Venedig . . .	68,6	6,9	8,1	11,0	2,1	0,2	1,2	0,1
l. von Neuwelt in Böhmen .	71,7	12,7	2,5	10,3	—	0,3	0,4	0,2
nisches Glasrohr . . .	73,13	11,49	3,07	10,43	0,26	0,13	0,30	0,46
l.	71,6	11,0	—	10,0	2,3	3,9	2,2	0,2
nisches Spiegelglas . . .	67,7	21,0	—	9,9	—	—	1,4	—
nisches Glas, mittel . . .	76,0	15,0	—	8,0	—	—	1,0	—

Bleigläser	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	PbO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO
allglas von Bonèche . . .	56,0	6,6	—	—	34,4	—	1,0	—
. aus London zu chemischen paraten	59,2	9,0	—	—	28,2	0,4	—	1,0
ösischer Lampencylinder .	48,1	12,5	—	0,6	38,0	0,5	—	—
von Guinaud	42,5	11,7	—	0,5	43,5	—	1,8	As ₂ O ₅ Spur
. von Waldstein bei Wien .	75,24	12,51	—	1,48	10,48	Spur	Spur	—
ösisches Pressglas	50,18	11,62	—	—	38,11	Spur	0,14	Spur
ches Pressglas	61,27	7,07	7,55	1,05	22,36	—	0,86	—

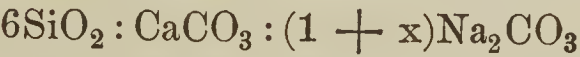
Nach Zulkowski (J. 1899) muss Glas ein wahres Doppelsilicat sein und ein Gemenge von Alkali- und Kalksilicat, so dass dem Doppelsilicate die Con-
sionsformel



legt werden kann. Durch den Eintritt des zweiwerthigen Metalles muss eine
ung zweier Polykieselsäuren stattfinden und in dieser Constitution dürfte vielleicht
Theil die Widerstandsfähigkeit eines solchen Silicates gegen lösende Einflüsse ge-
a sein. Einem Silicate, welches die Basen M₂O und MO enthält, würde demnach
der allgemeinen Formel



ituirt sein müssen. Wollte man also ein Musterglas aus Quarzsand, kohlensaurem
und Soda herstellen, so müsste man die Materialien in dem Verhältnisse



nden, wo x den Alkaliverlust beim Schmelzen repräsentirt.

Schott hat eine Reihe Schmelzversuche gemacht, die ihm Gläser folgender Zusammen-
ng ergaben :

	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.	Mol.	Proc.
. . .	2	50,4	3	60,4	4	67,0	5	71,8	6	75,3	3	50,0	4	57,1	5	62,4
. . .	1	23,6	1	18,8	1	15,6	1	13,4	1	11,7	1	15,6	1	13,3	1	12,6
. . .	1	26,0	1	20,8	1	17,4	1	14,8	1	13,0	2	34,4	2	29,6	2	26,0

Das Glas I entglaste beim langsamen Erkalten völlig, II grösstentheils und III, welches Dumas'schen Formel entspricht, wenig. Dagegen war IV, welches der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ entspricht, sehr gut. Die Probe V konnte nur sehr schwer zum Schmelzen gebracht werden, VI war zur Hälfte entglast, VII und VIII waren wieder scheinbar gut, würden aber nur wenig widerstandsfähig gewesen sein. Schott glaubt, dass sich für sämtliche Gläser täglichen Gebrauches keine einheitliche Normalformel aufstellen lasse. Während Fenster der obigen Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ entsprechen könne, müsse Spiegelglas mehr Kieselsäure aber weniger Kalk, Hohlglas dagegen mehr Kalk enthalten.

Weber (J. 1879) gibt folgende Analysen bewährter Gläser:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	PbO	K_2O	Na_2O	$\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{Na}_2\text{O}$
71,23	1,70	16,39	0,20	—	—	10,78	4,0 : 1 : 0,6
71,03	2,98	15,62	0,15	—	—	10,76	4,2 : 1 : 0,6
71,92	0,85	13,65	0,16	—	—	13,42	4,8 : 1 : 0,8
73,35	0,73	11,91	0,71	—	—	13,12	5,3 : 1 : 0,9
72,68	1,06	12,76	0,26	—	—	13,24	5,2 : 1 : 0,9
72,66	0,95	15,20	0,25	—	—	10,94	4,4 : 1 : 0,6
70,58	1,01	16,07	0,80	—	—	11,77	3,8 : 1 : 0,6
74,58	1,23	5,57	0,14	0,34	17,90	—	12,5 : 1 : 2
75,81	1,01	7,38	0,10	—	11,39	4,84	9,6 : 1 : 1,5
72,13	1,41	11,51	—	—	5,66	10,06	5,8 : 1 : 1
75,23	2,12	8,00	0,03	—	6,38	8,84	8,8 : 1 : 1,5
70,07	1,02	12,13	0,32	—	15,03	2,00	5,2 : 1 : 0,8
53,70	1,12	0,17	—	37,02	7,36	0,70	5,3 : 1 : 0,5
53,70	1,07	0,59	—	34,91	9,12	0,30	5,3 : 1 : 0,6
52,41	0,96	0,77	—	35,24	10,37	0,08	5,1 : 1 : 0,6
45,24	0,82	0,36	—	47,06	6,80	—	3,5 : 1 : 0,3

Weber (J. 1885 u. 1891) zeigte, dass Reinheit der Alkalien und völlige Durchschmelzung die Grundbedingung eines guten Thermometerglases sind (vgl. S. 687). Bewährt haben sich Gläser folgender proc. Zusammensetzung:

	Natrongläser		Kaligläser	
Kieselsäure	72,09	70,04	65,00	65,04
Thonerde	1,45	2,42	2,04	0,93
Kalk	11,20	8,20	13,58	13,67
Kali	1,88	1,63	19,51	19,45
Natron	13,41	15,32	0,07	0,00

Glas löst im feurig-flüssigen Zustande Metalle (Gold, Kupfer, Silber, Eisen) und Oxyde (SnO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , SiO_2 , CaO) und Salze (Calciumphosphat, Fluoraluminium, Natriumsulfat), bildet beim raschen Erstarren damit eine gleichartige amorphe Masse, während beim langsamen Abkühlen ein Theil der gelösten Stoffe amorph oder in Krystallen ausscheidet (z. B. Kupfer, SnO_2 , Cr_2O_3). Das nur mit Alkali geschmolzene Glas entspricht derselben Sättigung; dasselbe löst in hohen Temperaturen bis zu 84 Proc. überschüssige SiO_2 , die sich aber beim langsamen Erkalten wieder ausscheidet.

Calcium kann durch Magnesium im Glase ersetzt werden. Die Gläser sind leicht flüssig, entglasen aber leicht.

Während dem Glassatze schon mehrfach Baryum- und Strontiumverbindungen zugesetzt wurden, hat Benrath gezeigt, dass man zwar scheinbar auch das Alkali durch Baryt ersetzen kann, wie die folgenden Analysen dreier Glasproben zeigen, von denen III nach Peligot von St. Gobin hergestellt war:

	I	II	III
SiO ₂	44,93	54,69	46,5
CaO	6,61	17,06	6,3
BaO	44,98	24,51	47,2
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	3,48	3,74	—

aber diese, kaum der Sättigung RO.2SiO₂ entsprechenden Gläser selbst von verdünnten Mineralsäuren stark angegriffen werden. Dagegen war das folgende Glas gut, dessen Analyse I mitgetheilt ist und dessen Zusammensetzung nahezu dem Aequivalentverhältnisse Na₂O. BaO.9SiO₂ entspricht:

	I	II
SiO ₂	65,14	74,19
Na ₂ O	9,37	17,02
CaO	5,29	2,88
PbO	—	0,86
BaO	17,18	5,16
Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	2,57	0,56
SO ₃	0,45	0,28

Unter II ist die Analyse eines englischen Pressglases angegeben, dessen spec. Gewicht 1 ist; in Maastricht wird mittels Witherit ein Baryt-Bleiglas hergestellt, welches der Formel O.2BaO.3CaO.3PbO.36SiO₂ entspricht. Man kann Glasgemengen kohlen-sauren Baryt in verschiedensten Mengen zusetzen, je mehr dies geschieht, desto ähnlicher wird das Glas Bleiglas, aber auch desto weniger widerstandsfähig wird es gegen saure oder ätzende Chemikalien, weshalb es sich wenig zur Anfertigung von Laboratoriumgläsern, sondern hauptsächlich für Luxusartikel und für optische Gläser, seines kräftigen Lichtbrechungsvermögens wegen, eignet. (J. 1895.)

Andererseits hat man das Calcium theilweise durch Zink ersetzt; bewährt hat sich das Glas von Schott (S. 3). — Alkalifreies Glas aus Jena enthält nur Baryum, Zink, Aluminium, Kieselsäure und Borsäure. (J. 1894.) Es überrascht im Gebläse durch die ausnehmend schöne Färbung; es ist glatt biegsam, allerdings schwerer schmelzbar als mittlere Glassorten. Die Dichte ist 2,85. Die beiden, etwas verschiedenen Proben sind nach Aequivalent-Procenten zusammengesetzt genähert aus

	BaO	ZnO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂
Glas I	12	4,6	3,3	15	65
„ II	12	3,7	3,7	13	68

Bemerkenswerth sind die Versuche von Lamy, Thallium in das Glas einzuführen; es gelang ein Glas von 5,625 spec. Gew. und 1,965 Brechungsindex zu erhalten.

Das aus unreinen Stoffen hergestellte Flaschenglas kann wegen seines hohen Gehaltes an Thonerde und Eisenoxyd der Normalformel natürlich nur annähernd entsprechen, wie auch die Zusammensetzung guter Flaschen zeigt. Uebersteigt aber der Gehalt an Thonerde, Kalk und Eisen ein gewisses Maass, so werden die Gläser minder widerstandsfähig gegen Wasser und Säuren und somit unbrauchbar (vgl. J. 1884, 616 u. 627; 1885, 566). Folgende Analysen (siehe S. 692) von solchen Gläsern, die sich beim Gebrauch schlecht bewährt haben, lassen in der That erkennen, dass das Verhältniss der Bestandtheile des Glases keinen allzu grossen Spielraum gestattet.

Kalk-Thonerglas. Schon Pelouze (J. 1867) hat die Herstellung eines Thonerglases versucht; dann empfahl Korschelt die Herstellung eines weissen Glases aus Thonerde, Kieselsäure und Kalk. Das Gemenge soll so gewählt werden, dass der Glassatz aus 55 bis 67 Th. Kieselsäure, 10 bis 18 Proc. Thonerde und 35 bis 15 Th. Kalk besteht. Ein Gemenge von 55 Th. Meissener Porzellanerde und 41 Th. gebranntem Kalk würde z. B. enthalten: 55,2 Proc. Kieselsäure, 14,2 Proc. Thonerde und 30,6 Proc. Kalk. Der Kalk des Satzes kann ganz oder theilweise durch Magnesia oder Baryt vertreten werden; Magnesia macht den Satz schwerer schmelzbar (J. 1883, 592; 1888, 780; 1889, 789).

Phosphorglas aus geschmolzenem phosphorsaurem Calcium hergestellt, wird für solche Zwecke empfohlen, welche mit Fluorwasserstoff in Berührung kommen (vgl. J. 1877, 504).

Löslichkeit des Glases. Während noch Boyle (1664) und Margraf annahmen, aus reinem Wasser entstehe bei fortgesetzter Destillation Erde, wussten schon Lavoisier (1770) und Scheele, dass das Glas vom Wasser mehr oder weniger gelöst wird. Alkalireiche Gläser werden an der Luft feucht, ver-

Analysen von Flaschenglas.

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MnO
Gute Weinflasche von Souvigny .	60,0	3,1	—	22,3	—	4,0	8,0	1,2
Gute Champagnerflasche . . .	58,4	9,9	1,8	18,6	—	8,9	2,1	—
Flaschenglas von Follembay .	61,35	2,80	2,01	24,66	—	5,51	3,67	—
Desgl. von Montplaisir . . .	66,04	2,83	2,82	22,88	—	2,78	2,65	—
Französische Flasche, die von Wein angegriffen wurde . .	52,4	—	4,4	32,1	—	6,0	5,1	—
Eine desgl. englische	49,00	7,25	2,0	24,75	2,00	10,0	4,1	Spur
Englische Weinflasche gut . .	59,00	10,00	1,7	19,90	0,50	7,0	1,2	—
Wasserstandsglas, schlecht . .	69,55	13,61	0,41	15,09	0,42	0,33	0,42	—
Dasselbe von Wasser angegriffen	70,12	13,01	0,42	14,94	0,38	0,39	0,37	—
Wasserstandsglas, zerfressen . .	72,63	14,86	—	9,92	—	2,07		—
Blinde Glasscheibe	69,37	21,11	—	7,54	—	1,55		—
Undurchsichtiges Glas	73,64	16,54	—	7,85	—	1,59		—
Opalisirendes Spiegelglas . . .	73,70	17,18	—	6,53	—	1,89		—
Fleckiges Fensterglas	66,47	5,61	18,79	5,60	—	3,10		—

lieren allmählich ihren Glanz und werden blind; zuweilen zeigen sie dabei ein Iris der Oberfläche. Dieselben Erscheinungen treten auf, wenn Glas längere Zeit im Wasser oder feuchten Boden gelegen hat; das Wasser entzieht dem Glase namentlich Alkalien, die Oberfläche verliert ihre Festigkeit und blättert ab.

Benrath digerirte 16 Th. Glaspulver 3 Tage mit Wasser und erhielt in Lösung 0,193 Th. folgender Lösung:

	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SO ₃	CO ₂ u. Ve
Verwendetes Glas	76,27	6,09	16,38	0,63	Spur	—
Lösungsrückstand	28,43	—	47,39	—	0,18	24,00

Emmerling zeigte, dass der Gewichtsverlust eines Glasgefässes durch Flüssigkeiten abhängig ist von der Zeit des Kochens, von der Grösse der benetzten Fläche von dem Zustande derselben, von der Zusammensetzung des Glases und von der Natur und der Concentration der Lösung (J. 1889, 796). Kreusler machte auf die Fehlerquellen bei Analysen aufmerksam, welche durch die alkalische Reaction des Glases anlasst werden können (J. 1884, 627). Um das Verhalten der verschiedenen Glassorten gegen Wasser festzustellen, wurden Glasröhren im Halse kleiner, mit etwa 50 cc Wasser beschickter Kochflaschen so befestigt, dass sie beim Kochen des Wassers als Rückflusskühler wirkten. Der Kölbcheninhalt wurde dann titirt und das Resultat auf Stickstoff (bei Ammoniakbestimmungen) und Aetzkali berechnet. Auf 100 qc Angriffsfläche gaben sich stündlich für:

Thüringer Glas 1	24,0 mg Stickstoff
Desgleichen 2	3,2
Leicht schmelzbares Kaliglas	0,5

Nach den Versuchen von Stass halten sich im Allgemeinen die kieselsäurereichen und thonerdefreien Gläser am besten; vollständig widerstand ein Glas den Angriffen von Säuren und verdünnten Alkalien von folgender Zusammensetzung:

SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO
77,0	7,7	5,0	10,3

Die Anforderungen, welchen ein für chemische Zwecke bestimmtes Glas genügen muss, wurden besonders von Weber, Mylius, Förster und Kohlrausch:

ellt¹⁾. Förster zeigt, dass durch Einwirkung von gespanntem Wasserdampf Corrosion des Glases besonders der Alkalisilicate stattfindet, wodurch diese für kaltes Wasser leicht löslich werden. Nach seinen Versuchen wirken Lösungen caustischer Alkalien auf Glas sehr viel stärker ein als Wasser, indem sie, wenn man von ganz verdünnten Lösungen absieht, alle Bestandtheile des Glases, also das Glas als solches auflösen. Natronlauge wirkt am stärksten ein, dann folgt Kalilauge und schliesslich Ammoniak und Barytwasser. Die Steigerung der Temperatur vermehrt die Stärke des Angriffs der Alkalien sehr beträchtlich. Mit der Concentration der wirkenden Alkalilösungen wächst bei erhöhter Temperatur die Angreifbarkeit der Gläser anfangs rasch, aber alsdann nur langsam weiter zuzunehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirken stark concentrirte Alkalilösungen schwächer als verdünntere Lösungen auf Glas ein. Reine, nicht zu hoch concentrirte Alkalilösungen wirken schwächer auf Glas ein als solche, welche durch geringe Mengen von Kieselsäure verunreinigt sind. Kieselsäure Alkalien greifen schon in sehr verdünnten Lösungen Glas sehr viel stärker an als Wasser. Ihre Wirkungsweise entspricht weniger der von caustischen Alkalien als vielmehr derjenigen anderer Salze. Bei äquivalenter Concentration wirken die Lösungen von Natriumcarbonat stärker als diejenigen von Kaliumcarbonat.

Die Einwirkung von Salzlösungen auf Glas setzt sich, je nach deren Concentration und der Art des gelösten Salzes, in wechselnder Weise aus der Einwirkung des Wassers und derjenigen des vorhandenen Salzes zusammen. Beide Arten des Angriffes werden von der Zusammensetzung des Glases verschieden beeinflusst. Von den Salzen greifen diejenigen stärker als Wasser an, deren Säuren unlösliche Kalksalze bilden. Bei diesen nimmt die Wirkung mit der Concentration zu. Weniger als Wasser greifen die an, deren Säuren lösliche Kalksalze bilden; bei diesen nimmt die Wirkung mit wachsender Concentration ab.

Der Angriff des Glases durch wässrige Säurelösungen ist nicht wesentlich abhängig von der Art und — innerhalb bestimmter Grenzen — von der Concentration der Säuren. Der Angriff auf Glas erfolgt nur durch das in ihnen enthaltene Wasser; die Mitwirkung der gelösten Säuren besteht nur darin, das in die Lösung übergehende Glas zu neutralisiren. Wässrige Säurelösungen greifen Glas schwächer an als reines Wasser. Sehr kalkreiche Gläser sowie bleireichere Flintgläser erfahren durch wässrige Säurelösungen einen sehr starken Angriff, welcher abhängig ist von der Art und Concentration der Säurelösungen. Auf gewöhnliche Kalkgläser wirkt siedende Schwefelsäure schwächer ein als siedendes Wasser. Schwefelsäuredämpfe greifen bei hoher Temperatur das Glas stark an, indem Beschläge von Alkalisulfaten entstehen und bewirken eine tiefgreifende Veränderung der Glasoberfläche.

Entglasen. Schon i. J. 1727 machte Reaumur die Beobachtung, dass Glas, wenn es eine Zeit auf eine Temperatur erhitzt, bei der es erweicht, aber nicht schmilzt, matt, ja undurchsichtig und milchweiss wird. Dumas und Peligot meinen, dass aus dem Glase bestimmte Silicate auskrystallisiren, der Rest gleichsam als Mutterlauge zurückbleibt. Benrath findet, dass das entglaste Glas durchweg eine Steigerung des Kieselsäuregehaltes zeigt, dass aber die Entglasung grösstentheils durch Ausscheidung von krystallisirter SiO_2 und feldspathartiger Krystalle geschehe. Nach Hussack und Schumacher (J. 1888) bestanden die in entglastem Glase ausgeschiedenen Krystalle aus monoklinem Wollastonit, so dass sich monoklines Kalksilicat, CaSiO_3 , leicht aus der Lösung bei einem gewissen Grade der Sättigung ausscheidet; erst bei fortgesetzter

1) J. 1888, 779; 1889, 530 u. 791; 1891, 761 u. 770; 1892, 626; 1893, 677; 1894, 735.

Sättigung des Glases erscheint neben dem monoklinen auch das hexagonale Kalksilicat, CaSiO_3 , für sich allein geschmolzen erstarrt immer in hexagonaler Form, es lässt sich in Wollastonitform auf schmelzflüssigem Wege, ohne Gegenwart von Wasserdämpfen oder irgend welchen Aenderungen der Abkühlungsweise Gläsern zur Ausscheidung bringen, worauf ja auch schon das Vorkommen des Wollastonits in den Hochofenschlacken hinwies. — Beim Entleeren Siemens'scher Glaswanne fanden sich bis 10 cm dicke Sphärolithe, welche in Vergleich mit dem Glase folgende Zusammensetzung zeigten:

	Glas	Sphärolithe
SiO_2	63,240	61,000
Al_2O_3	9,845	16,795
Fe_2O_3	4,175	6,700
MnO	10,485	3,610
CaO	4,470	3,880
MgO	0,305	—
K_2O	0,965	0,745
Na_2O	5,160	7,620

Schott findet, dass kieselsäurereiche Gläser schwer entglasen, leicht aber die kalk- und thonerdehaltigen; beim Entglasen scheidet sich kieselsaures Calcium und Thonerde aus. Clemandot meint, dass jeder überschüssig zugesetzte Bestandteil das Glas zum Entglasen bringe, Kieselsäure sowohl als Kalk, Blei und Alkali. — ferner die vom Glase ($2\text{RO} \cdot 5\text{SiO}_2$) im feuerflüssigen Zustande gelösten Metalle, Oxide und Salze beim langsamen Abkühlen als solche (theilweise auch wohl als Silicate) auskrystallisiren, so kann die Entglasung durch die verschiedensten Stoffe bewirkt werden.

Farbige Gläser. Bekanntlich werden Verbrennungsröhren bei der organischen Analyse zuweilen schön roth gefärbt. Ueberzieht man Glas mit einem Gemisch aus Kupferoxyd und einem Bindemittel und glüht, so nimmt das Glas Kupfer auf, wird aber farblos; wird es nun im Wasserstoff oder einem anderen reducirenden Gas glüht, so färbt es sich schön roth. Schöner als durch dieses sog. Lasurverfahren ist der durch Schmelzen erhaltene Kupferrubin. Wird Glas z. B. mit 1 Proc. Kupferoxyd geschmolzen, so erhält man nach Zusatz von 1,5 Proc. Hammerschlag oder 2 Proc. Zinn ein nach raschem Erkalten farbloses oder doch nur grünlich gefärbtes Glas, welches dann aber beim Erhitzen auf die Temperatur der Erweichung plötzlich hochroth wird. Der so erhaltene Kupferrubin enthält 0,42 bis 0,66 Proc. Kupfer. Bei steigendem Kupferzusatz nimmt Glas höchstens 6,75 Proc. Kupfer auf, wird aber undurchsichtig. — Schubarth und Rose meinen, dass das Kupfer als Oxid in das Glas gehalten sei und dass Kupfer sich wie Gold nur in hohen Temperaturen im Glase auflösen. Beim Erwärmen des rasch gekühlten Kupferglases gehe das gelöste farblose Kupfer in die färbende Abart über, die geringe Temperatur gestatte aber nicht, dass dieselbe krystallinisch ausscheidet. Bei mässiger Erweichung scheidet sich Kupfer in sehr kleinen zahlreichen krystallinischen Körnern aus und bilde den meist schön rothen, emailartigen Hämatinon, bei höherer Temperatur entsteht Aventurin (Vgl. S. 719.)

Hämatinon (Porporino oder Porpora) und Aventurin von Salvati. Kupferrubin unbekannter Herkunft hatten nach Poda (J. 1897) folgende procent. Zusammensetzung:

	Kupferrubin	Aventurin	Porpora
Kieselsäure	64,80	64,52	35,80
Kupferoxydul	1,63	—	7,89
Kupfer	—	4,90	—
Zinnoxydul	2,16	—	—
Eisenoxydul	0,44	0,68	1,29
Thonerde		2,16	0,89
Manganooxydul	1,91	0,23	1,50
Bleioxyd	10,71	3,07	39,06
Kalk	1,52	8,74	4,31
Magnesia	0,06	1,57	Spur
Kaliumoxyd	9,11	4,46	2,60
Natriumoxyd	5,13	10,22	6,31
Borsäure und Verlust	2,53	—	—

Wenn man von dem Kupfer, Eisen, Mangan und allen solchen Bestandtheilen absieht, die als zufällige Begleiter anzusehen sind, so würde die Zusammensetzung der Grundmassen den Formeln entsprechen:

	SiO ₂	PbO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
für Kupferrubin	10	0,45	—	0,9	0,4
„ Aventurin	10	0,13	1,67	0,44	0,15
„ Porpora	10	2,96	1,3	0,46	0,17

Das Aussehen der Einschlüsse der Porpora deutet nach Zulkowski (J. 1897) unverkennbar auf Kupferoxydul und die Färbung des Kupferrubins dürfte kaum von etwas anderem herühren. Diese Annahme findet eine weitere Stütze in dem Verhalten des Glases oder gläserner Producte im feurigen Flusse gegen gewisse fremdartige Zusätze. Man kann sich denken, dass nicht nur Kupferoxydul, sondern selbst Kupfer unter Mitwirkung des gebundenen Sauerstoffes der Schmelzmaterialien von einer gebildeten Verbindung der Schmelze anfänglich chemisch gebunden wird. Nach Analogie der Kupferoxydul- oder Cuprosalze ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung ungefärbt ist, also auch ein farbloses Glas erhalten wird, wenn dasselbe rasch abgekühlt wird. Sobald aber diese Glasmasse zur beginnenden Erweichung erhitzt wird, wird es wieder wahrscheinlich, dass aus der losen Verbindung das Kupferoxydul heraustritt, aber fest bleibt und das durchsichtige rothe Rubinglas bildet. Und wenn schliesslich durch weiteres Erhitzen die Verminderung der inneren Reibung anhält, so wird sich das gelöste Kupferoxydul ausscheiden unter Bildung krystallinischer Einschlüsse, eine Erscheinung, welche der Verglasung vollkommen analog ist. Eine Erklärung der Bildung von Aventurin begegnet man häufiger Schwierigkeiten, denn es ist begreiflich, dass stärker reducirende Einflüsse aus der vom Glase aufgenommenen Kupferverbindung das Metall ausscheiden müssen.

Die Herstellung des Goldrubinglases kannte schon Neri (1612), aber erst Bontemps scheint dieselbe völlig beherrscht zu haben. Man setzte dem Glase Goldpurpur (S. 643) zu. Während Bontemps und Knafl die Goldfärbung durch physikalische Veränderungen zu erklären suchen, nimmt Splittgerber ein rubinrothes Goldoxyd, Rose Goldoxydul, Schubarth eine Färbung durch metallisches Gold an. Nach den Versuchen von Müller und Knapp löst Glas nur geringe Mengen metallisches Gold; zur gleichmässig schönen Färbung von 1 k Bleiglas genügen 1 mg Gold, die übrigen Gläser sind schwieriger zum Anlaufen zu bringen. Das metallische Gold befindet sich im rasch gekühlten Glase im farblosen Zustande, geht aber beim Anlaufen in die färbende Abart über (vgl. J. 1885, 570).

Glas mit einem Gemisch von feinem Silberoxyd oder Chlorsilber mit Thon und Wasser überzogen und in einer Muffel erhitzt wird durch Aufnahme von Silber schön gelblich. Auch metallisches Silber wird vom Glase gelöst und gibt eine schön gelbe bis orange Färbung; 100 g Glas nehmen je nach der Tiefe der Färbung 8 bis 92 mg metallisches Silber auf. Auch beim Schmelzen von Chlorsilber in Glasröhren bildet sich ein gelbes Glas. Weniger schön als die durch dieses Lasiren sind die durch Schmelzen von Gläsern mit Silber erhaltenen Farben. Nach Zsigmondy (J. 1897) ist in den Oxydglasern das Silber in oxydirtem Zustande gelöst (J. 1895). Er zeigt, dass

das Silber nur in oxydirtem Zustande leicht von der Glassubstanz aufgenommen werden kann. Ferner, dass beim gewöhnlichen Verfahren des Lasirens das aus dem Silberoxyd vorübergehend reducirte Metall allmählich bei höherer Temperatur wieder oxydirt werden muss und als Oxyd in das Innere des Glases dringt. Dort erst wird es, je nach der Beschaffenheit des Glases, im Innern desselben mehr oder weniger reducirt und färbt dann das Glas dementsprechend mehr oder weniger kräftig. Es ist daher die Angabe, dass die Silberpräparate beim Lasiren nicht als solche, sondern als metallisches Silber, als färbende Molecüle, die besonders leicht in das Glas gehen sollen, in das Glas eindringen, nicht richtig. Es geht das Silber leicht als Oxyd in das Innere der Glassubstanz über, nicht jedoch, oder nur äusserst schwierig, als Metall. Darin gleicht es dem Blei, Kupfer und anderen Metallen (J. 1894, 744).

Pelouze erhielt beim Zusammenschmelzen von 250 Th. Sand, 100 Th. Soda, 50 Th. Marmor und 40 Th. Kaliumbichromat ein sehr schönes Glas, welches aus glänzenden grünen Krystallfitterchen von Chromoxyd angefüllt war, das er das Chromaventurin nannte.

Mangan wurde bereits im Alterthum im Braunstein als Entfärbungsmittel in das Glas zugesetzt; in grösserer Menge färbt es das Glas weinroth bis violett, in grossen Mengen schwarz (J. 1887, 801). Die mit Braunstein entfärbten Gläser haben die angenehme Eigenschaft, dass sie am Sonnenlicht bisweilen violett bis roth werden. Mangan-Gläser zeigen nur die Kaligläser diese Färbung; die manganhaltigen Natrongläser werden nur gelb. Bontemps glaubt, am Licht oxydirt sich zunächst das Eisen und färbt das Glas gelb, dann werde auch das Mangan oxydirt, so dass nun die violette Färbung überwiegt. Wird dieses Glas auf Rothglut erwärmt, so wird es wieder farblos.

Durch Kobaltoxydul blau gefärbtes Glas wurde bereits in Aegypten hergestellt. Kaliglas wird durch Kobalt rein und intensiv blau, Natronglas blauviolett, Uran färbt das Glas grün oder grünlichgelb¹⁾. Eisen gibt die verschiedensten Farben; Méne nimmt für diese Färbungen folgende Oxydationsstufen des Eisens an: Schwarz $6\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, Blau $3\text{FeO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, Grün $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, Gelb $2\text{FeO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$, Orangeroth $\text{FeO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ und für Purpurroth Fe_2O_3 (J. 1884, 614).

Nach früheren Angaben sollte Glas durch Kohle gelb bis schwarz gefärbt werden. Pelouze fand, dass beim Zusammenschmelzen von 250 Th. Sand, 100 Th. Soda, 50 Th. Kreide und 2 Th. Kohle ein gelbes Glas erhalten wurde, wenn gewöhnliche sulfathaltige Soda verwendet wurde. Die Gelbfärbung des Glases ist die Reduction der in jedem Glase vorhandenen Sulfate zu Sulfiden bedingt (vgl. S. 719). Alkalipolysulfurete geben schön rothe Gläser (S. 719). Mit Schwefel gelb gefärbtes Glas, neuerdings Topasglas genannt, eignet sich besonders gut für lichtempfindliche Stoffe. — Selen färbt das Glas nach Pelouze (J. 1882) orangeroth. Neuerdings wird Glas durch Zusatz von Selen rosenroth, mit Selen und Schwefelcadmium orangeroth gefärbt (J. 1892, 632; 1894, 740). — Silicium färbt grün (J. 1889, 789).

Venetianische Mosaikgläser untersuchte Schwarz (J. 1885 u. 1886). Dieselben hatten z. B. folgende Zusammensetzung:

1) Uranglas wird oft da angewendet, wo die chemisch wirkenden Lichtstrahlen zurückgehalten werden sollen. Es wird nun auf die fluorescirenden Eigenschaften des hellgrünen Uranglases hingewiesen. Da fluorescirende Stoffe die chemischen Strahlen in leuchtende Strahlen wandeln, so ist es sehr wahrscheinlich, dass der Gebrauchswert des gelben Uranglases nicht nur auf den optischen Eigenschaften der gelben Farben beruht, sondern dass demselben auch eine umwandelnde Kraft innewohnt.

	Chrom.gelb	Grau	Carmin	Zinnober	Blau	Purpur	Orange	Blau	Violett	Purpur	Carmin-Schwarz
2	51,74	48,80	46,95	52,68	62,48	58,00	29,20	57,20	52,08	52,40	52,20
O ₅	7,91	13,47	1,42	—	—	5,47	4,00	3,55	3,15	5,26	5,89
O ₅	—	—	9,96	7,84	—	2,33	1,95	0,66	4,29	2,35	0,56
	19,94	9,99	18,98	16,52	9,86	6,74	56,45	5,95	9,53	4,04	5,37
O	—	—	—	—	—	—	—	2,25	0,22	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	(2,51)	—	0,10	0,31
	—	—	—	—	0,20	—	—	0,51	0,09	0,15	0,36
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O ₃	0,70	0,70	0,63	0,30	1,49	0,60	2,02	0,90	0,76	1,60	1,55
O	0,42	—	—	—	—	—	—	4,49	—	—	—
O ₃	—	—	0,15	0,15	—	Spur	2,91	(5,02)	5,28	11,50	11,45
	4,42	11,85	3,80	4,50	2,99	5,20	1,50	7,64	4,97	7,61	7,30
O	0,91	1,45	1,40	0,81	—	0,38	0,36	1,12	0,86	0,86	1,98
O	2,26	—	9,99	10,15	7,85	9,96	1,41	5,26	9,59	1,41	4,90
O	12,83	13,12	5,43	4,69	13,75	9,29	—	9,39	8,57	11,89	8,54
	—	—	Spur	—	—	0,10	—	—	—	—	—
O ₃ u. Verl.	—	—	1,29	2,40	—	1,93	—	—	—	—	—

Physikalische Eigenschaften des Glases. Das Glas ist so völlig undurchlässig, dass es nach Quinke selbst bei einem Druck von 40 bis 126 Atm. innerhalb 17 Jahren die wägbaren Mengen Kohlensäure oder Wasserstoff hindurchlässt. — Das spec. Gewicht der Alkali-Kalkgläser schwankt im Allgemeinen zwischen 2,4 bis 2,6; der Alkali-Bleigläser von 2,6 bis 3,8 und steigt für Thalliumgläser bis 5,625. Durch Kühlen wird das spec. Gew. vermindert; so hatte Flintglas nach Riche nach dem Kühlen 3,610 und nach dem Abschrecken 3,58. Die lineare Ausdehnung des Glases beim Erwärmen von 0° bis 100° beträgt meist 0,0007 bis 0,0009; sie ändert sich aber nach Schott (J. 1891) mit der Zusammensetzung (vgl. S. 115).

Das Lichtbrechungsvermögen der Gläser scheint bei starkem Kieselsäure- und Erdengehalt abzunehmen, steigt aber ganz bedeutend bei wachsendem Bleigehalt.

Das Glas ist ein schlechter Leiter für Elektrizität; alkalireiche und daher hygroskopische Gläser sind weniger gute Isolatoren.

Auf das Wärmeleitungsvermögen des Glases haben nach Paalhorn (J. 1894) Kalk und Kieselsäure den günstigsten Einfluss; am geringsten ist die Leitfähigkeit von Kali und Blei. — Nach Zsigmondy (J. 1893) lässt farbloses Tafelglas etwa 60 Proc. der strahlenden Wärme hindurch; die Lasurgläser sind trotz ihrer intensiven Färbung sehr diatherman, weil die Absorption des Farbstoffes sich hauptsächlich auf den sichtbaren Theil des Spectrums beschränkt, in welchem ja nur ein kleiner Theil der gesamten ausgestrahlten Wärmemenge sich befindet; dieses ist beachtenswerth, weil man gewöhnlich Silber und Kupfer als den färbenden Bestandtheil dieser Gläser ansieht. Etwas stärker absorbiren die heller gefärbten Kupferoxyd- und Chromoxydgläser; sehr wenig durchlässig ist tief gefärbtes Chromoxydglas, undurchlässig Eisenoxydulgläser. Sehr durchlässig ist Spathglas.

Die specifischen Wärmen der Gläser schwanken nach Winkelmann (J. 1893) zwischen 0,08 bis 0,0817, und zwar haben jene Gläser, deren Bestandtheilen die kleineren Atomgewichte zukommen, die grössere specifische Wärme und umgekehrt.

In Folge der schlechten Wärmeleitung zerspringt Glas bekanntlich leicht beim raschen Abkühlen und Erhitzen, besonders wenn es bei der Herstellung schlecht gekühlt war. Wird hierbei das Glas rasch gekühlt, so erstarren die äusseren Schichten bereits wenn die innere Glasmasse noch flüssig und weich ist, so dass beim weiteren Erstarren Spannkkräfte auftreten, die das Glas beim geringsten Anlass, oft sogar scheinbar ohne äussere Veranlassung zertrümmern, wie dieses häufig die sog. Glaskugeln zeigen, durch kaltes Wasser plötzlich abgekühlte Glaskugeln zeigen. Ähnlich verhalten sich die Bologneser Flaschen, dickwandige rasch abgekühlte kleine Kolben, welche beim Ritzen mit einem Sandkorn leicht zerspringen.

Glas ist nur in feinen Fäden biegsam, so dass es sich selbst verfilzen lässt; in grösseren Stücken ist es sehr spröde. Gegen ruhigen Druck ist Glas ziemlich widerstandsfähig; Glasstücke halten einen inneren Druck von 120 Atm. aus. Nach anderen Versuchen ist die Zer-

drückungsfestigkeit des Flintglases etwa 1700 k, die Zerreißungsfestigkeit desselben etwa des Flaschenglases 200 k. Ein kleines Glas von 1 mm Glasdicke hielt nach Cailletet dem äusseren Druck von 460 Atm. aus, zersprang dann aber bei 140 Atm. innerem Druck.

Rohstoffe der Glasfabrikation:

Kiesel säure wird meist als Quarz angewendet. Der Quarzsand muss zu den besten Glassorten möglichst eisenfrei sein; Eisenoxyd wird zuweilen durch Waschen oder besser durch Behandlung mit Salzsäure entfernt. Man pflegt den Sand auszuglühen, damit er leichter schmelzt.

Borsäure setzt man für gewisse Glassorten als theilweises Ersatzmittel für Kiesel zu; sie befördert die Schmelzbarkeit der Masse und gibt dem Glase einen hohen Glanz.

Alkalische Flussmittel. Kali wendet man meist in Form von Potasche, zuweilen auch als Kaliumsulfat, Natron als Soda oder Glaubersalz an. — Auf 100 Th. Sulfat (wasserfrei) wendet man 8 bis 9 Th. Kohle an; zu bedauern ist, dass dabei der sämmtliche Schwefel in die Luft gejagt wird¹⁾.

Kalk muss möglichst eisenfrei sein. Man verwendet ihn als Marmor oder Kreide, gebrannt und gelöscht. In einigen böhmischen Fabriken wendet man den Kalk als Wollastonit CaSiO_3 , an.

Bleioxyd wird meist als Mennige angewendet, welche, indem sie einen Theil des Siliciums abgibt und dadurch zu Bleioxyd reducirt wird, reinigend auf die Glasmasse einwirkt. Es gibt dem Glase ein hohes spec. Gewicht und hohes Lichtbrechungsvermögen.

Zu den **Silicaten**, welche in der Glasfabrikation Anwendung finden können, gehören Feldspath, Pechstein, Bimsstein, Klingstein, Amphibol, Basalt und manche Laven. Auch manche Hochofen- und Eisenfrischschlacken werden verwendet.

Arsenigsäure gilt als Reinigungsmittel vielen Glasfabrikanten als unersetzlich. Es wird zum Entfärben des kohlehaltigen Glas durch Arsenigsäure zu entfärben, so geben:



bei eisenoxydulhaltigem Glas:



Man bringt die Arsenigsäure in die Glasmasse erst, nachdem dieselbe geschmolzen ist, indem man ein Stück davon mit Hilfe einer Eisenstange bis auf den Boden des Glashafens sinken lässt. Die durch die Verflüchtigung der Arsenigsäure im Schmelzhafen hervorgerufene starke Beweegung der schmelzenden Glasmasse ist für die gleichförmige Beschaffenheit der Masse von Vortheil. Es ist zu beachten, dass bei der Anwendung der Arsenigsäure zum Glasreinigen ein kleiner Theil derselben in Form von Calciumarsenit oder -arseniat in dem fertigen Glase zurückbleibt (J. 1883, 449).

Die **Entfärbungsmittel** für Glas kann man in 3 Gruppen theilen: 1. Einfach optisch oder chromatisch wirkende Entfärbungen: Braunstein, Nickeloxyd, Nickeloxydul, Kieseloxyd, Antimonregulus und Antimonoxyd. — 2. Einfache, durch chemische Reaction wirkende Entfärbungen: Arsenik und Salpeter. — 3. Oft nach beiden Richtungen, sowohl chromatisch als auch chemisch wirkend, ist die Verbindung von zwei oder mehreren der einfachen unter 1. angeführten Entfärbungsmittel, weshalb man sie zusammengesetzte Entfärbungsmittel nennen kann. Von diesen sind die gebräuchlichsten: Manganhyperoxyd und Arsenik; Manganhyperoxyd, Arsenik und Salpeter; Nickeloxyd oder -oxydul, Arsenik und Salpeter; Manganhyperoxyd und Nickeloxyd oder -oxydul; dieselben mit Zugabe von Arsenik oder Salpeter; Manganhyperoxyd, Nickeloxydul und Kobaltoxyd; Manganhyperoxyd, Antimon, Kobaltoxyd und Arsenik; Nickeloxydul und Kobaltoxyd als Glas, pulverisirt. Alle angeführten Entfärbungsmittel geben mit Ausnahme des Antimon, richtig angewendet, ganz befriedigende Resultate. (J. 1892.)

Zur Entfärbung von Glas werden nach Drossbach (J. 1899) dem Glassatze vor dem Schmelzen während des Schmelzens wenig Cer und Praseodym enthaltende Neodym- oder Erbiumverbindungen zugesetzt. Die blaugrüne Farbe des gewöhnlichen Glases wird durch die violette oder rothe Farbe des Erbiums oder Neodyms aufgehoben. Richter (J. 1896) will zu gleichem Zwecke geringe Mengen Selen zusetzen.

Glasbrocken. Da bei wiederholtem Umschmelzen der Glasscherben immer ein Theil der Alkalien durch Verflüchtigung verloren geht, so muss Alkali zugegeben werden.

Glashäfen. Die Glashäfen oder die Schmelzgefässe, in welchen der Glasrohstoff durch Schmelzen in eine glühendflüssige Masse verwandelt wird, werden auf der Innenseite selbst aus feuerfestem Thon (vgl. J. 1878, 566) und gepulverten Scharmottestein

1) Durch den Ministerialerlass vom 15. Mai 1895 wird unter 5 a den Glashütten verboten, Gase mit mehr als 0,02 bez. 0,01 Vol.-Proc. schwefliger Säure aus den Essen austreten zu lassen (Kaum ausführbar.)

hin aus einem Gemisch von frischem Thon und einem Thon, der seine Schwindung bereits durch das Brennen zurückgelegt hat, hergestellt.

Die Häfen sind ungefähr 0,6 m hoch und in den Wänden 9 bis 12 cm stark. Sie werden Schatten und vor Luftzug möglichst geschützt, bei 12 bis 15° sehr langsam getrocknet. Während des Trocknens wird der Boden des Hafens, als der dickste Theil, öfters gestampft. Man bringt man die Glashäfen in einen Raum, dessen Temperatur allmählich bis auf 30 bis 40° steigt wird. Nachdem sie etwa einen Monat daselbst verweilt, können sie in die Aufwärmeöfen (Temperöfen) gebracht werden, die aber auch bis etwa auf 50° abgekühlt sein müssen. Das Brennen oder Aufwärmen geschieht durch stufenweise Verstärkung des Feuers, bis endlich die Häfen bis zum Glühen erhitzt sind. In diesem Zustande bringt man sie aus dem Auswärmeofen in den Schmelzofen. In der Regel lässt man einen neuen Hafen während einer ganzen Arbeit, während 25 bis 40 Stunden, leer stehen, ehe man den Glassatz einträgt. Aber auch dann werden die alkalischen Bestandtheile des Glassatzes (Potasche, Kalkstein, Sulfat, Soda u. dgl.) in die Masse der Glashäfen, welche die höchste Dicke noch nicht erreicht haben, stark angreifen, eine ziemliche Menge thonreiches Glas bilden, welches die Glasmasse fehlerhaft macht. Es ist deshalb zweckmässig, das erste Mal nur einen stark mit Glasbrocken versetzten Glassatz oder Glasabfälle in einen neuen Glashafen einzutragen. Es bildet sich dadurch auf den inneren Wänden ein sehr strengflüssiges Glas, welches gleich einer Glasur, die Hafenmasse vor weiterer Zerstörung schützt. Man nennt diese Arbeit das Aussäumen oder Einglasen der Häfen.

Die Form der Glashäfen ist verschieden. Bei Holz- und bei Gasfeuerung ist sie die eines unten kegelförmigen Cylinders. Bei Steinkohlenfeuerung wendet man die Haubenhäfen oder bedeckten Häfen an, welche oben mit einer gewölbten Haube endigen, deren Oeffnung sich innen an das Arbeitsloch anschliesst.

Glasöfen. Die älteren und kleineren sind meist mit directer Feuerung, die neueren mit Gasfeuerung versehen.

Die Schmelzöfen können nur aus feuerfestem Thone bez. Scharmotte (s. d.) hergestellt werden. Nachdem die Gewölbe geschlossen sind, besteht die ganze Masse des Ofens aus einem einzigen Stücke feuerfesten Thons. Nach 4 bis 5 Monaten ist derselbe lufttrocken. Man gibt schwaches Feuer, welches man ganz allmählich verstärkt, bis der Ofen zu brennen (Aufwärmen des Ofens), bis der Ofen die zur Aufnahme der Häfen erforderliche Temperatur hat.

In dem Glasofen stehen 6, 8 bis 10 Glashäfen; die Schmelzöfen sind Flammöfen, in welchen der Schmelzraum oberhalb des Feuerraums liegt. Der Schmelzraum ist entweder viereckig oder länglich rund und überwölbt. Durch die Mitte der Sohle geht ein ziemlich breiter Kanal, dessen beide Enden an den schmalen Seiten des Ofens die Feuerung bilden. Es bleiben daher zu beiden Seiten dieser Grube, Pipe genannt, zwei schmale Streifen — die Bank von der Ofensohle übrig, worauf die Häfen mit der Glasmasse stehen. Die Häfen auf der Bank umschliesst der sog. Ring, ein Mauerwerk von der Höhe der Häfen, und auf diesem steht die Ofenkappe oder Kuppe, welche den Ofen von oben bedeckt. An dem untern Theile der Kappe, über dem Ofen, vor jedem Glashafen, befindet sich das Arbeitsloch, durch welches der Glasarbeiter die geläuterte Glasmasse aus dem Hafen nimmt. Unter dem Formsteine geht durch den Ring zu jedem Hafen ein sog. Glutloch, durch welches der Hafen auf der Bank umgedreht werden kann.

Der Siemens'sche Ofen besteht aus dem Generator und dem Schmelzofen, welcher für Häfen oder als Wanne eingerichtet ist. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man in mit Steinkohlen betriebenen Regeneratoröfen selbst bleihaltiges Glas in diesen Häfen schmelzen kann, ohne eine Reduction von Blei durch Rauch befürchten zu müssen. — Zur Massendarstellung von Flaschen u. dgl. hat sich namentlich die unterbrochen arbeitende Glasschmelzwanne von Siemens bewährt (Fig. 66 u. 68 S. 72). Das bei c eingelegte Glasgemenge sinkt nach vorgeschrittener Schmelzung auf den Boden, verdrängt dadurch eine andere Menge Glas, welche durch die Wasserkühlung steifer und damit specifisch leichter geworden ist, nach oben. Diese

wird wieder, nachdem sie eine Zeit lang an der Oberfläche der Hitze ausgesetzt und ordentlich durchgeschmolzen ist, specifisch schwerer als die darunter befindlichen Schichten und muss in Folge dessen nach unten sinken. Dieses durch die Unterschiede im specifischen Gewicht bedingte Verhalten des Glases in Verbindung mit dem Ausarbeiten desselben durch die auf der Bühne *M* stehenden Glasmacher auftreten, hydrostatischen Druck in der Pfeilrichtung nach den Arbeitsstellen hin ruft schlängelnde Bewegung der Glasmasse hervor. Die im Glase schwimmenden, die die Bewegung desselben in der Richtung nach den Arbeitsstellen hin dicht zusammen und gegen die Wandung *w* der Wanne gedrängten Kränze *k* verhindern, dass noch gehörig durchgeschmolzene Glasmasse theilchen direct zu den Arbeitsstellen hingelangen werden; dieselben werden vielmehr an oder in den Kränzen je nach fortgeschrittener Schmelzung aufgehalten. Durch Einwirkung der Hitze durchgeschmolzen, sinken alsdann zu Boden und verdrängen andere specifisch leichtere Glasmassen nach oben die nächstliegenden Kränze, worauf das Spiel von Neuem beginnt. Dieses Auf- und Niedersteigen und ununterbrochene Fortschreiten verursacht ein jedesmaliges Durchschmelzen des Glases, bis die Glastheilchen vollkommen geläutert zur Verarbeitung gelangen. Da die Kränze ziemlich tief eintauchen, so muss das Glas immer fast unten hin untersinken, wodurch Stauung und daraus folgende Entglasung vermieden wird. Generatorgase und Luft treten getrennt durch die über einander liegenden Kanäle *g* und *l* ein, die Flamme streicht quer durch den Ofen, die Verbrennungsproducte entweichen durch die gegenüber liegenden Kanäle zu den Wärmespeichern und gelangen durch die den Wechselklappen stehenden Kanäle *x* zum Schornstein. Durch diese Anordnung der Kanäle *g* und *l* erhält das Glas freien Raum der Wanne vor den Kränzen, wie man mit dem Schmelzofen der früheren Construction vergleichen könnte, grösste Hitze, während in dem übrigen Theile des Ofens nach den Arbeitsstellen zu die Zahl der Kanäle verringert und mit der Hitze abnimmt.

Fig. 557.

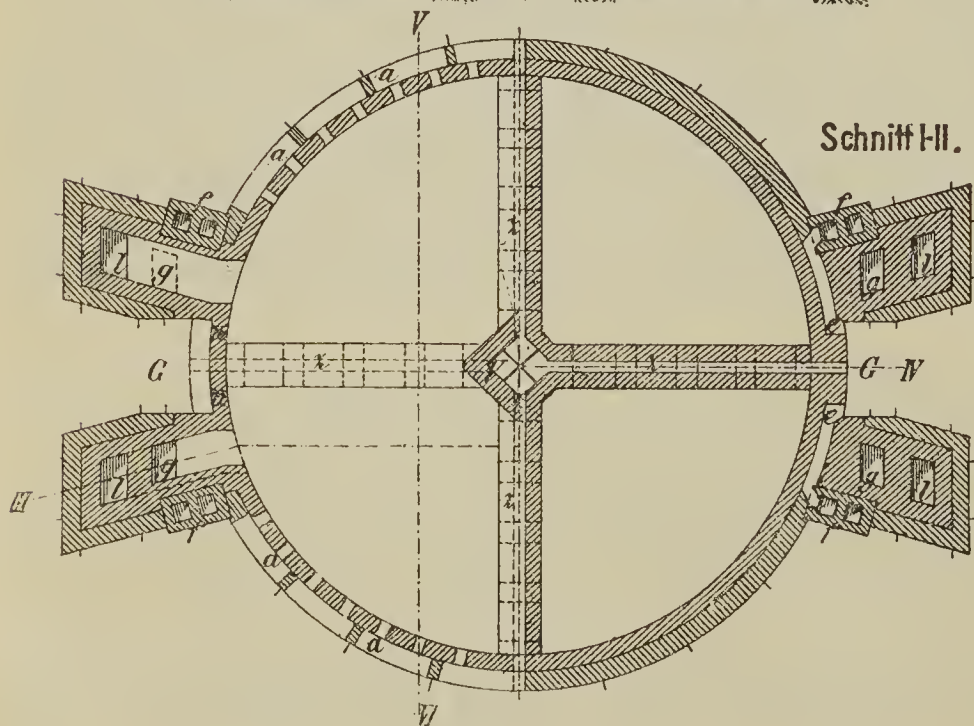
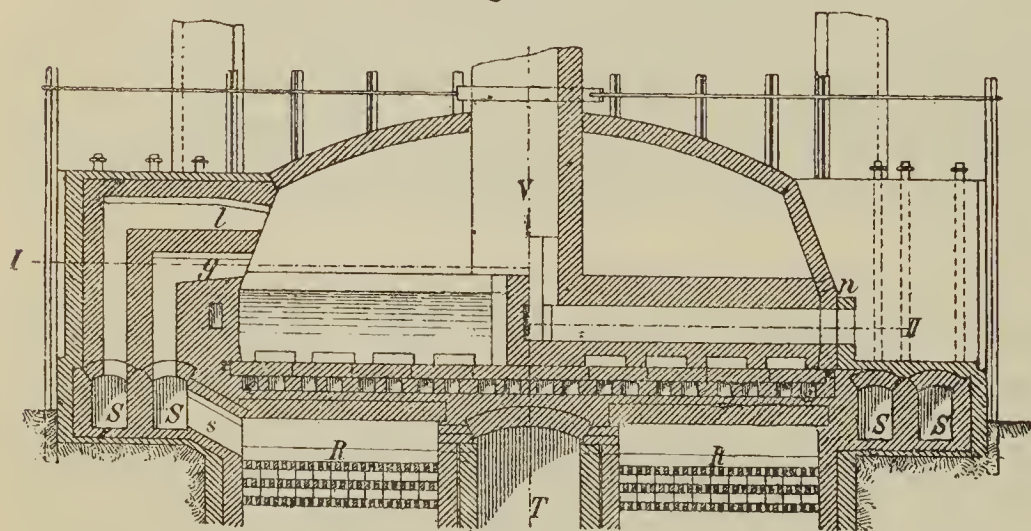


Fig. 558.

Der Wanneno (Fig. 557 u. 558), welcher in der Glashütte zu L. ein sattel-ellbogen im Betrieb ist, nähert sich den gewöhnlichen Glasschmelzöfen im Hafenbetrieb, da sich verschiedensten Glassorten verarbeiten lassen, in die Wanne durch kreuzweise gestellte Brücken in vier Abtheilungen getheilt.

Die einzeln eingeführten Rohstoffe werden bei G gemischt und von hier aus durch Einlegeöffnungen n in den Ofen eingetragen. Die den Unterbau des Ofens bildenden 2 m breiten, 2,75 m langen Wärmespeicher (Regeneratoren) R , zwischen denen das Zugangsgewölbe T befindet, stehen durch Kanäle s nach oben mit den Seitenkanälen S in Verbindung, von denen aus Gas und Luft durch die Kanäle g und l in den Ofen gelangen. Die runde Wanne wird, wie bereits erwähnt, durch rechtwinklige mauze bildende Brücken z in vier Abtheilungen für vier verschiedene Glassorten getheilt. Die Kühlungen dieser Brücken laufen in den gemeinsamen Ventilationsschornstein V zusammen, der durch das Ofengewölbe hindurch geführt, dessen unterer Theil durch ein eisernes Kreuz etwa 1 m hoch derartig getheilt ist, dass die Lüftung der einzelnen Brücke bis über den Glasstand getrennt von den übrigen gehalten wird. Diese erst von da ab gemeinschaftlich weitergehen, zur Vermeidung gegenseitiger Störungen in der Lüftung der einzelnen Brücken, namentlich wenn bei Schadhafthwerden der Brücke Glas in die Kühlung eintreten sollte. Boden und Seitenwände der Wanne mit Luftkühlungen e versehen, welche den vier Abtheilungen entsprechend in die kleinen Schornsteine f einmünden, so dass bei etwaiger Beschädigung der Lüftungsrichtung einer dieser vier Abtheilungen die übrigen drei nicht in Mitleidenschaft gezogen werden. Die Luftkanäle der Brücken sind durch grosse, entsprechend getheilte Steine abgeschlossen, welche auf einer Anzahl kleiner Pfeiler aufliegen, zwischen denen sich die bei gleichartigem Glase angebrachten Oeffnungen zur freien Bewegung des Glases zwischen den einzelnen Abtheilungen befinden. — Vor jeder der 28 Arbeitsstationen a schwimmt in der halbgeschmolzenen Glasmasse ein Raffinirschiffchen, welches das ununterbrochene Arbeiten ermöglicht. Sämmtliche Arbeitsplätze sind je einem Meister und Motzer besetzt, so dass in zwei 12stündigen Schichten mit 20 täglichen Arbeitsstunden täglich gearbeitet wird. Vor jedem Arbeitsloch werden täglich 50 Flaschen gefertigt, zusammen also im Tage 28 000 Stück, oder nach dem Bruch u. dgl. etwa 25 000 Stück, eine Leistung, wie sie bisher mit einem Ofen nicht erreicht ist. Zur Heizung wird böhmische Braunkohle in einem grossen Generator mit doppelseitigem Treppenrost und einem Planrost vergast, während die Heizung der Kuhlöfen erforderliche Gas in zwei kleinen Schachtgeneratoren mit Treppenrost erzeugt wird. Der tägliche Kohlenverbrauch beläuft sich auf 15 bis 18 t für die Schmelzöfen und etwa 2 t für die Kuhlöfen.

Neuerdings baut Siemens Glaswannenöfen, welche — wie die drei Schnitte 559 bis 561 (S. 702 u. 703) zeigen — sehr hohe Gewölbe haben. Der Ofen schmilzt in 4 Stunden 25 t Glas und gebraucht dazu in den dazu gehörenden Generatoren mehr geringwerthige Steinkohle (mit 35 Proc. Asche) und 5 t Braunkohle (vgl. J. 1876, 194).

Der Ofen von Boëtius (S. 39) hat in Deutschland nächst dem Siemens'schen die weiteste Verbreitung gefunden.

Die durch die Einführung der Gasfeuerung und des Wannenofens in der Glasfabrikation bewerkte Brennstoffersparniss ist sehr bedeutend. Für 1 Th. Glas waren früher erforderlich 1 Th. Holz, 6 bis 8 Th. Braunkohle oder 3 bis 4 Th. Steinkohle, gegenwärtig 1 Th. Holz, 2 Th. böhmische Braunkohle oder 0,5 bis 0,75 Th. Steinkohle¹⁾.

Bei der neuen Wannenanlage der Glashütte in Flensburg nach Zeichnungen von Siemens liefern drei Gaserzeuger (Generatoren) an der Rückseite des Wannengebäudes das Gas in den Kanal G (Fig. 562 bis 564 S. 704 bis 706). Von hier strömt das Gas in der Richtung der Pfeile 2 nach dem Gasventile gv und darauf in den senkrechten Kanal g , welcher in einen wagrechten Brennerkanal einmündet. Die Gesamtlänge

¹⁾ Vgl. J. 1876, 674; 1877, 462.

dieser Verbindungskanäle von dem Hauptkanale *G* ab gerechnet bis zum Eintritt in die Wanne beträgt nur 9,5 m; da der senkrechte Gaskanal *g* von der Abhitze der Wanne geheizt wird, so wird angenommen, dass die zuströmenden Gase ohne bedeutende Temperaturverminderung zum Verbrennungsorte gelangen. Die zum Verbrennungsvorgang

Fig. 559.

Schnitt A. B.

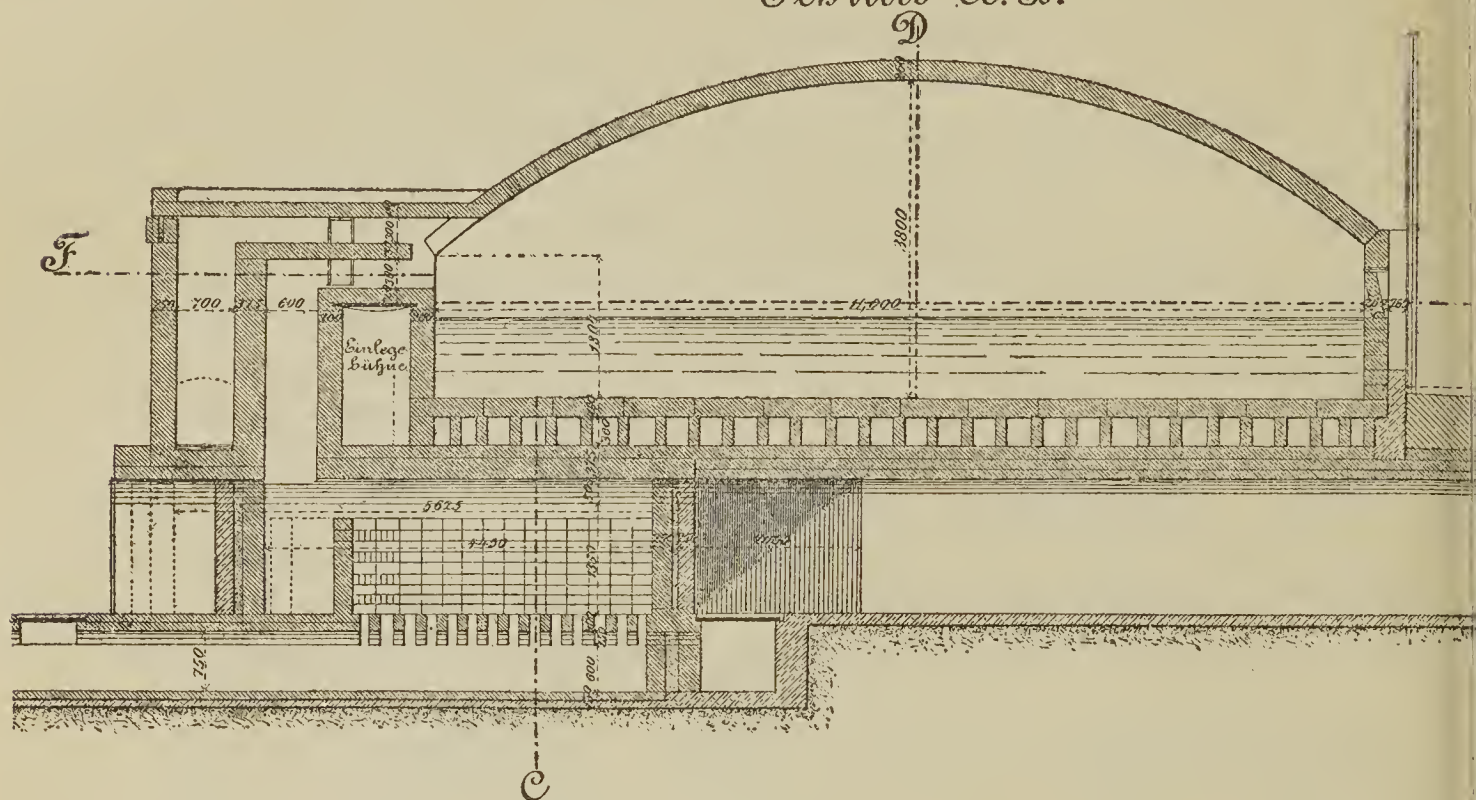
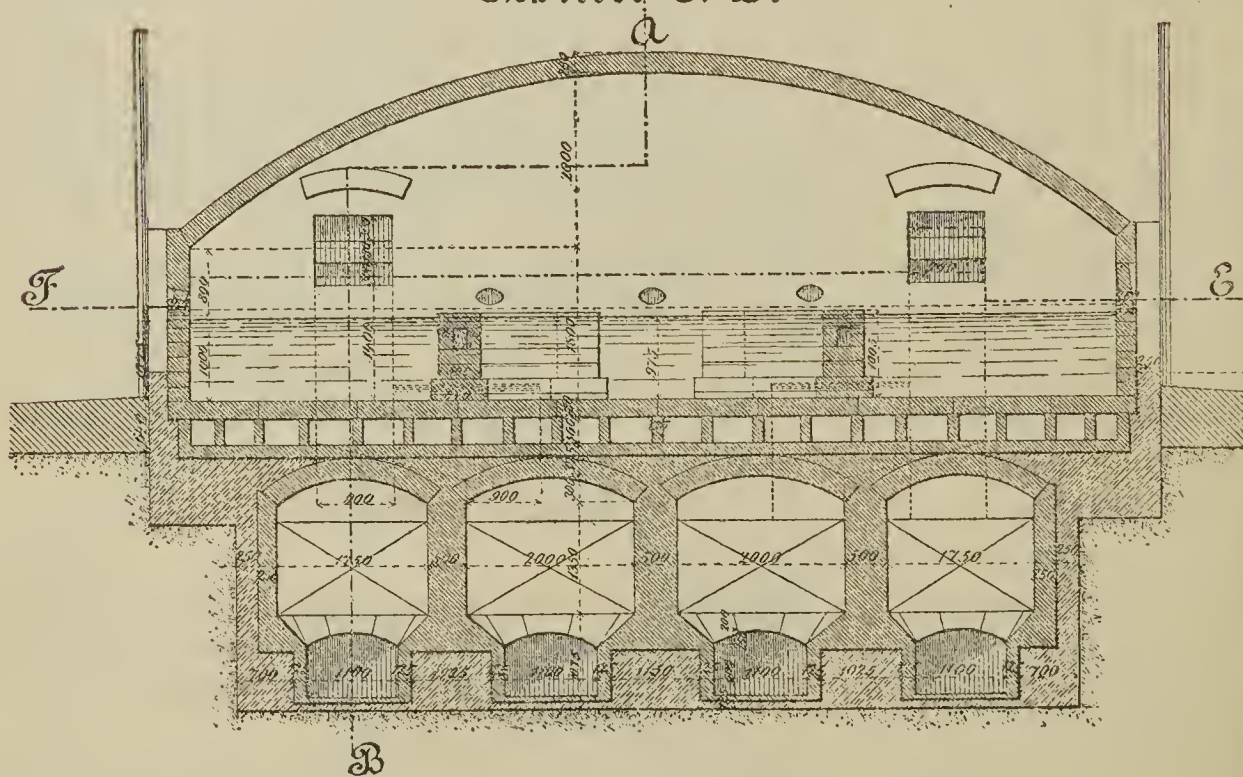


Fig. 560.

Schnitt C. D.



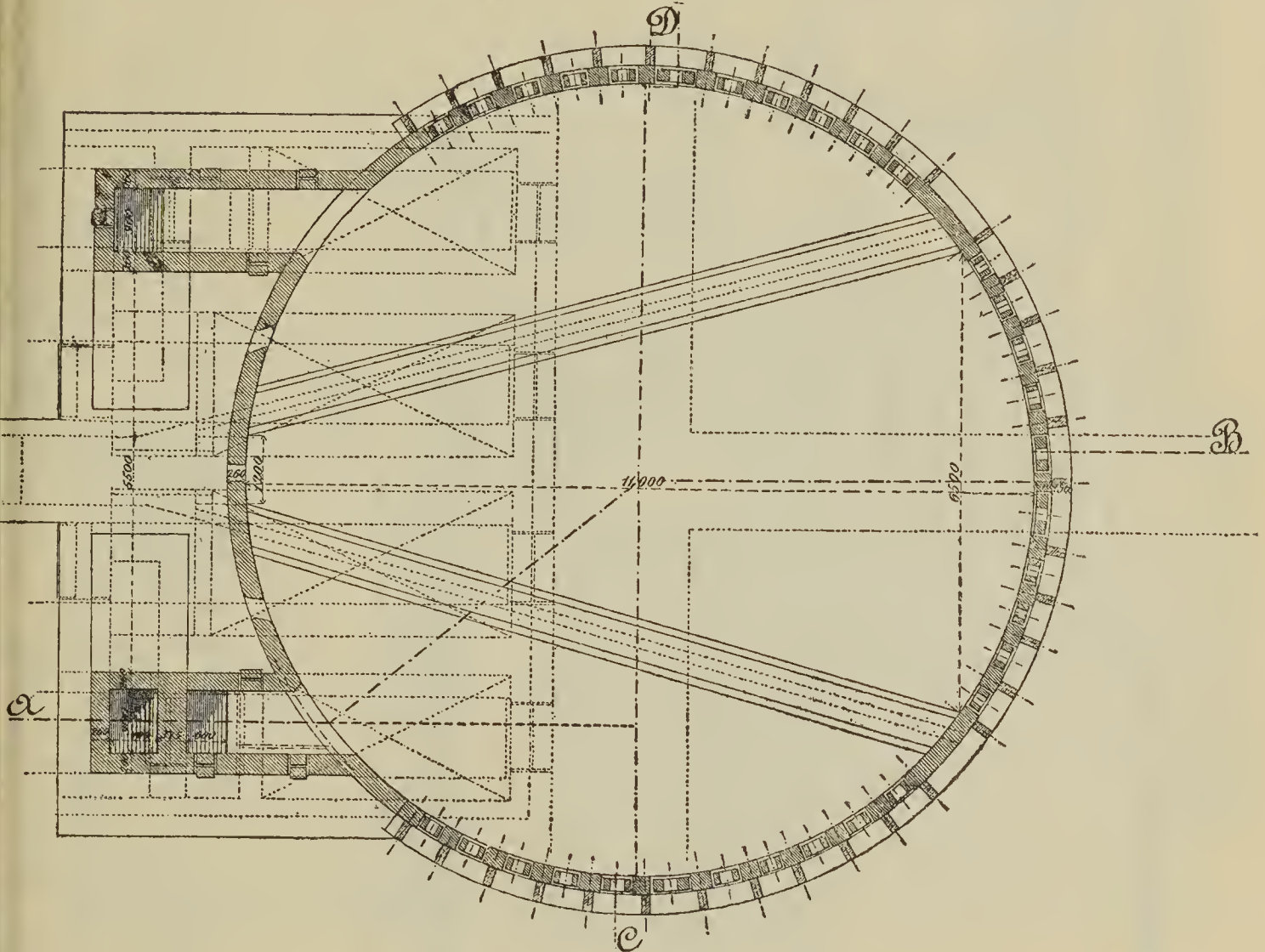
benöthigte Luft wird in 3 Lufterhitzern nach *Nehse's* System erhitzt und strömt in die Richtung der Pfeile 1 in den Brenner; hier trifft sie auf den Gasstrom 2 und bildet die Flamme, welche in der Richtung der Pfeile 3 die 7 m lange Wanne durchzieht, schliesslich durch den Einfluss des Schornsteines auf die zu beiden Seiten des Brenners liegenden Füchse nach letzterem abgeführt wird. Wie durch die Pfeile angedeutet, theilt sich der mit grosser Geschwindigkeit in die Wanne tretende Flammenstrom

ald die ihm innewohnende lebendige Kraft geringer wird als der durch den Schorn-
 n erzeugte Zug, und nun zieht die Flamme gewissermaassen in 2 Strömen in Rich-
 g der Pfeile 4 durch die Füchse ab. — Die eigentliche Wanne hat die Gestalt eines
 flichen Rechteckes, dessen vordere Seite fehlt und durch einen gedrückten Bogen
 tzt wird. In der Nähe des Flammeneintrittes entsteht die höchste Temperatur,
 ehe zum Schmelzen des Rohmaterials nothwendig ist; hier wird das Gemenge an

Fig. 561.

Schnitt E.F.

D

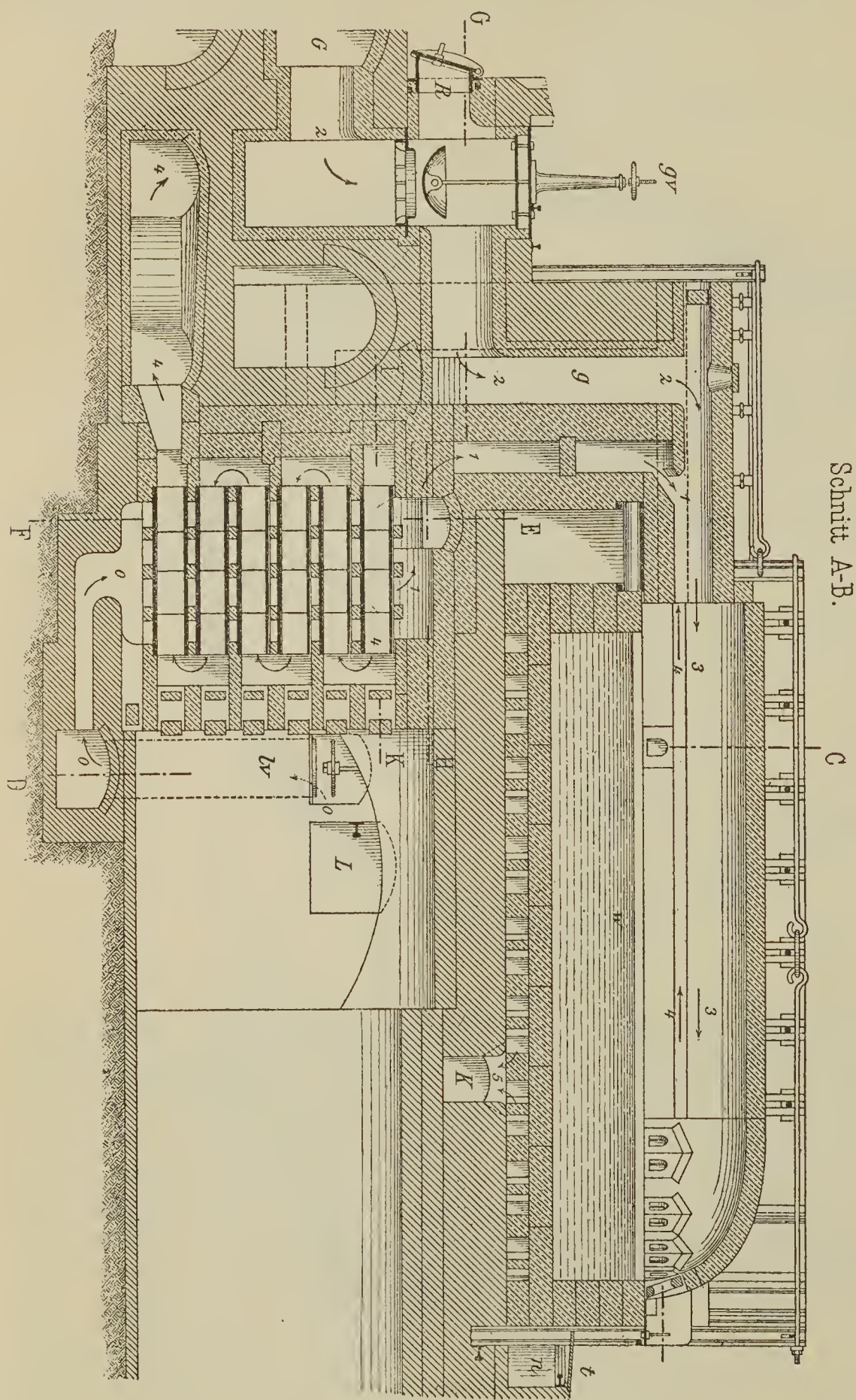


an Seiten bei *e* eingelegt und auf dem bereits geschmolzenen Glase schwimmend
 der Mitte der Wanne hin geschoben. An der runden Seite *a* der Wanne befinden
 die Arbeitsplätze; hier wird das blanke Glas aus der Wanne genommen, wodurch
 n der Schmelze begriffene Glas das Bestreben bekommt, sich von hinten nach vorn
 ewegen; da es auf diesem Wege der Einwirkung des Feuers ausgesetzt ist, so wird
 Schmelzvorgang und das Blankwerden des Glases hier beendet. Die Verbrennungs-
 nachdem sie die beiden schon oben erwähnten wagrechten links und rechts neben
 Brenner liegenden Füchse durchzogen haben, gelangen in die senkrecht angeordneten
 äle *s*, welche ihrerseits wieder in je einen wagrechten Kanal *s* einmünden. Die
 zt genannten Kanäle *s* liegen quer vor der oberen Reihe der Lufterhitzerzüge;
 Sohle liegt tiefer als die Unterkante der letzteren. Von hier aus führen je drei
 e Kanäle eine Verbindung mit den Lufterhitzern herbei. Die Anordnung dieser
 en Kanäle hat einen doppelten Zweck: einerseits sollen sich darin die vom Schorn-
 zuge etwa mitgerissenen leichteren Gemengetheile ansammeln, um von hier ent-
 werden zu können, weil dadurch einer Verstopfung und der Zerstörung der Luft-
 erzüge vorgebeugt wird; andererseits soll die Beheizung der verschiedenen Luft-

erhitzerzüge gleichmässiger werden. — Die Lufterhitzer bestehen aus je 6 übereinander liegenden Reihen von Feuerzügen, durch welche die Verbrennungsgase nach unten in einem gemeinschaftlichen Sammelkanal entweichen, welcher ebenso, wie der obere Kanal *s* mit den Lufterhitzern in Verbindung steht. Dadurch wird eine sehr gleich-

mässige Zueignung des Schmelzsteines auf die Lufterhitzer erzielt, durch die Wirkung der letzteren erhitzt wird. Trotz dem entweicht mit den Verbrennungsprodukten dennoch ein so bedeutender Wärmeantheil nutzlos in den Schmelzstein, dass dadurch recht wohl eine grössere Dampfkesselanlage

Betriebszwecke geheizt werden könnte ¹⁾. — kalte Luft durch 2 Luftvertheiler *lv* (Fig. 562, 563), von denen je eines hinter jeder Seite einer Wanne in den Kesselwandungen angeordnet ist, in Richtung der Pfeile strömend, in einen wagrechten Sammelkanal, der mit den 3 Lufterhitzern unter Kellerflur gebracht ist. Dieser Kanal steht durch ein System kleiner Verbindungskanäle mit den vorbenannten



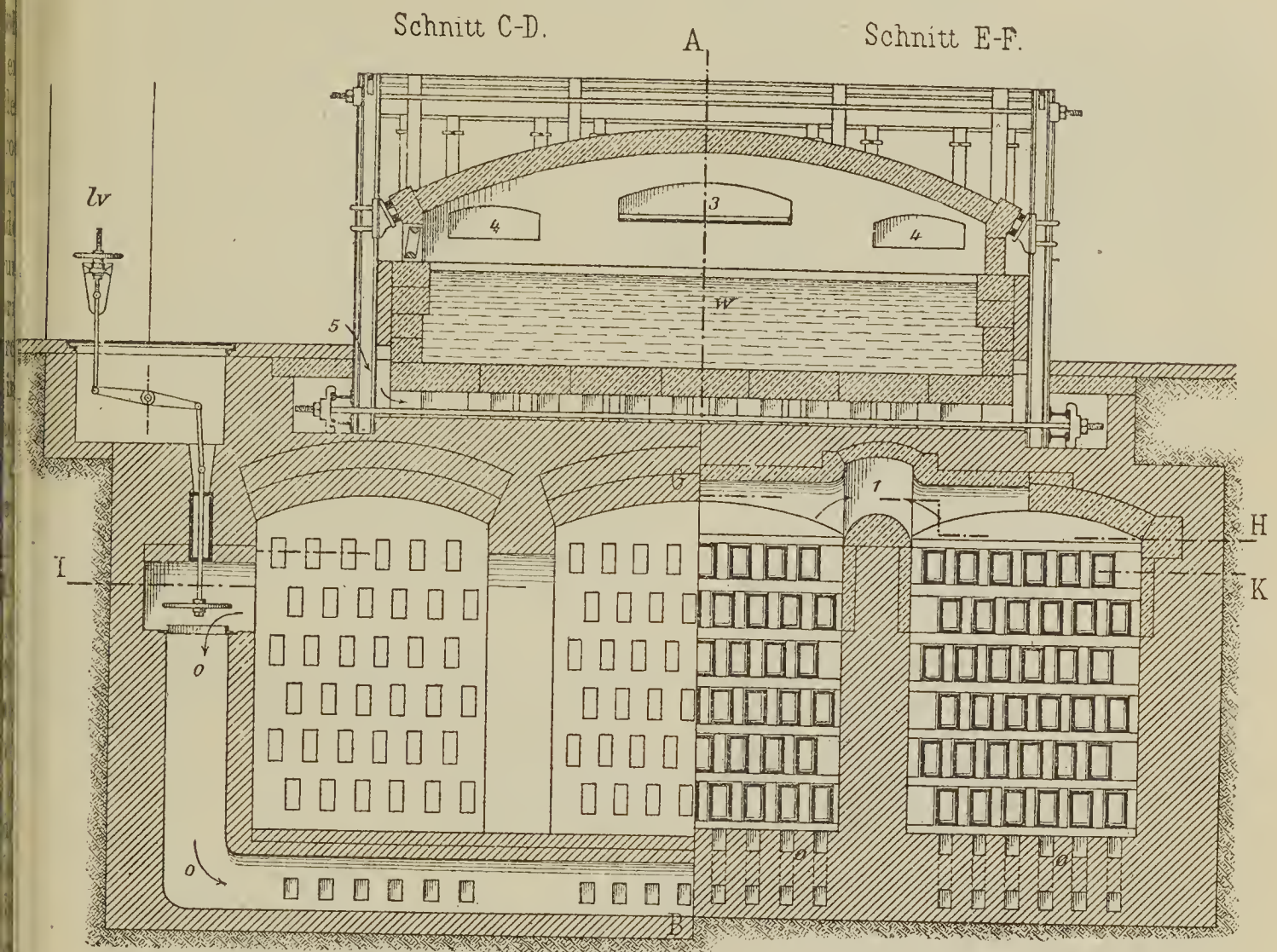
Schnitt A-B.

Fig. 562.

1) Dralle hat mit Wannen von ähnlichen Grössenverhältnissen wie bei der vorliegenden Anlage nach Siemens' gearbeitet. Das durchschnittliche Ergebniss war hier wie dort bis 0,75 k Kohlen für 1 k zum Verkaufe fertiges Glas; es ist demnach der Erfolg in beiden Fällen

mälen, welche die Feuerzüge der Lufterhitzer allseitig umgeben, von unten aus in Verbindung. Hieraus folgt, dass die kalte Luft von unten einströmt, sich allmählich wärmend zwischen den Feuerzügen in Zickzackbahn in die Höhe steigt, um sich schliesslich hoch erhitzt unter den Gewölben der Lufterhitzer anzusammeln. Von hier aus strömt die heisse Luft in Richtung der Pfeile 1 in einen Sammelkanal *l* (Schnitt *IK*, Fig. 564 oben), steigt dann in einen vor dem Gaskanale *g* senkrecht

Fig. 563.



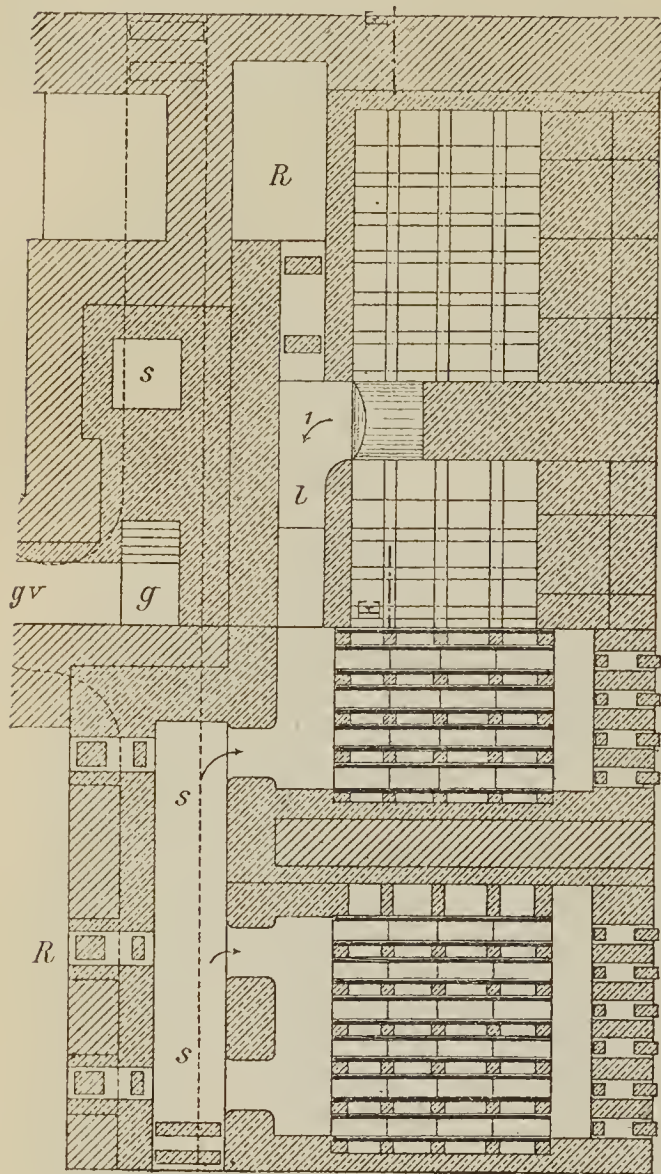
geordneten Luftkanal, welcher mit einem Kanalsystem verbunden ist, das die Abhitzeschächte *s* umgibt und gelangt nunmehr hoch erhitzt in den Brenner, wo sie mit dem Gasstrome zusammentritt, der ebenfalls von dem heissen Mauerwerke der Abhitzekanäle Wärme empfängt. — Zur Beobachtung und zum Reinigen der hiesigen Gas- und Luftkanäle sind an passenden Stellen Schaulöcher und Reinigungsthüren angebracht, auf den Zeichnungen mit *R* bezeichnet. Die Regelung der Temperatur in der Wanne erfolgt von der Hüttenflur aus durch 1 Gasventil *gv*, 2 Luftventile *lv* und 1 Schornsteinschieber *S*¹. — Der Boden der Wanne wird durch Zu-

gleiche; nur bleibt bei der hier beschriebenen Wannenanlage noch eine ansehnliche Menge Wärme zu anderer Verwendung übrig.

Auch bei den Wannen von Lürmann tritt dieser Gewinn an Wärme auf. Hier wird die schüssige Abhitze zur Verwandlung der Kohle in Koks und zur Beheizung eines Dampfkessels benutzt, der die Betriebskraft für die Ladevorrichtung der Gaserzeuger und für die Wasserversorgung der ganzen Anlage (zum Zweck der Abkühlung gefährdeter Stellen) hergibt. Es bleibt dann ausserdem noch Kraft übrig, welche man z. B. auf der Glasfabrik Wittekind in Essen (Westfalen), wo zwei Lürmann-Wannen sind, zu anderen Fabrikationszwecken benutzt.

führung von kalter Luft in Richtung der Pfeile 5 (Schnitt *CD* und *AB*) in bekannte Weise gekühlt. Eine weitere Kühlung ist nicht erforderlich, da alle Seitenwände

Fig. 564.



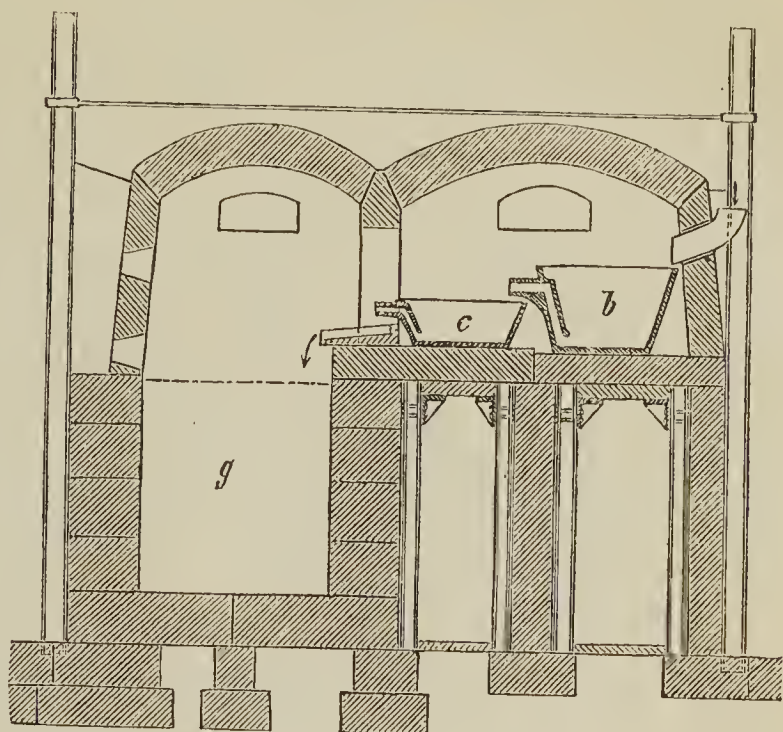
Wanne behufs Auswechslung schadhafter oder abgeworfener Steine vollständig frei stehen. Hauptgewölbe der Wanne wird, wie in Schnitt *CD*, *EF* angedeutet, von der Ankerung des Ofens getragen. — Die Wanne ist für 16 Arbeitsstellen eingerichtet. Im vorderen runden Arbeitstheil der Wanne zieht sich ein gemauerter Graben *n*, welcher an seiner äusseren Seite oben mit einer Eisenbahnschiene eingefasst ist. An letzterem klopfen die Glasmacher bei der Arbeit die Pfeifen ab, so dass die am Pfeifenkopf stehende Glasmasse, der sog. „Näbel“, in den Graben *n* fällt. Der hierdurch entstehende Glasabfall darf aus Rücksichten auf die Güte des zu erzeugenden Glases nur in bestimmten Verhältnissen zu dem Gemenge verwendet werden. Jeder Platz hat ein leicht fortzunehmendes Trittbrett *t* über der Näberrinne *n*. — Um das Mitreissen von leichtem Gemenge durch den Zug nach den Heizern möglichst zu verhindern, empfiehlt es sich, das Gemenge so mit Wasser anfeuchten, dass es beim Zusammendrücken der Hand schneeballartig zusammenbricht und nicht mehr abstäubt. — Die Grössenverhältnisse sind

Gesamte Rostfläche von 2 Gaserzeugern	=	4 qm
Freie „ „ 2 „	=	1,6 qm
Senkrechter Abstand von Oberkante der mittleren Rostbalken bis zur Unterkante des Brenners	=	5,04 m
Freie Heizfläche der Luftheritzer	= rd.	173 qm
Innerer Durchmesser des Schornsteins, unten	=	1,20 m
„ „ „ „ oben	=	0,85 m
Höhe des Schornsteines über Oberkante der mittleren Rostbalken	=	34 m
Mittlere Länge des von der Flamme bez. von der Abhitze zurückgelegten Weges, vom Flammeneintritt bis zum Schornstein etwa	=	42 m
Oberfläche des geschmolzenen Glases etwa	=	33 qm
Inhalt der Wanne etwa	=	26,5 cbm
Gewicht des in der Wanne enthaltenen Glases für 1 cbm 26 hk etwa	=	689 hk
Kohlenverbrauch in 24 Stunden	=	55 bis 60 hk.

Während 2 Monaten wurden ausschliesslich ganze Exportflaschen, je 0,75 k schwer angefertigt, welche das Pasteurisiren bedeutend besser aushalten als unter sonst gleichen Verhältnissen in einem Hafenofen mit Gasfeuerung hergestellte Flaschen. In 24 Stunden wurden hergestellt: 10 500 bis 11 000 Flaschen oder 7875 k fertiges Glas. An Kohlen sind demnach durchschnittlich für 1 k fertiges Glas 0,73 k nöthig. Die Herstellungskosten der ganzen Anlage betrugen 58 600 Mk. (J. 1889, 786.)

Die Glasschmelzanlage von Richter (J. 1899) besteht aus einem zweitheiligen Ofen, in dessen oberem Theil das Glas in mehreren Häfen *b* und *c* (Fig. 565) geschmolzen und geläutert wird. Die Glasmasse tritt dann in die Wanne *g* über und wird hier verarbeitet.

Fig. 565.



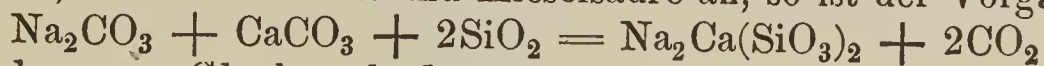
Auf den Glashütten in Brunshausen sind die Schmelzwannen von Leuffgen und die Wannenöfen von Henning & Wrede in Betrieb. Die Herstellung des Glases aus Rohmasse geschieht hierbei in einer besonderen Schmelzwanne, welche in keiner Verbindung mit der Arbeitswanne steht, in der das Glas nur geschmolzen wird, bis es für die Arbeit fertig ist. Dieses vollkommen geschmolzene und geläuterte Glas, welches ganz frei von Glasgalle ist, wird auf in mit Wasser gefüllte Behälter abgelenkt, wodurch es in kleinere Stücke zerlegt wird. Die Arbeitswanne wird aus diesen Stücken mit Glas in Stückform versehen, in der zur weiteren Verarbeitung des Glases erforderlichen Schmelztemperatur erhitzt. — Die Arbeitswanne besteht aus dem Schmelzraum und dem eigentlichen Arbeits-

In dem Schmelzraum schmilzt das Rohglas, Calcinglas, sehr schnell zu einem blanken Glas aus und es kommen somit Fehler im fertigen Glase, welche sonst in Folge nicht vollständigen Durchschmelzens entstehen, überhaupt nicht vor. Die Wannen mit vollständig getrenntem Schmelz- und Arbeitsprocess wurden vor einigen Jahren zuerst für Flaschenfabrikation mit gutem Erfolge angewandt.

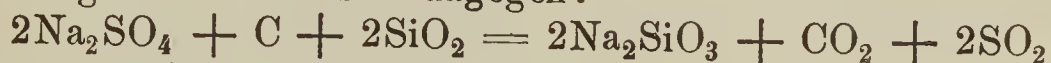
Die Herstellung von Glas mittels elektrischer Flammenbögen nach Becker (J. 1899) hat voraussichtlich wenig Beifall finden.

Glasschmelzen. Bei der Temperatur des Glasschmelzofens (etwa 1200°), ist das geschmolzene Glas dünnflüssig, so dass dasselbe gegossen werden kann. In der Glühhitze ist das Glas ungemein dehnbar und geschmeidig; darauf beruht die mechanische Verarbeitung des Glases. Zwei Stücke rothglühendes Glas lassen sich durch blosses Aneinanderdrücken zu einem Ganzen vereinigen. Bei dem Glasspinnen benutzt man sich eines Spinnrades, auf welchem das ausgezogene Glas aufgehaspelt wird.

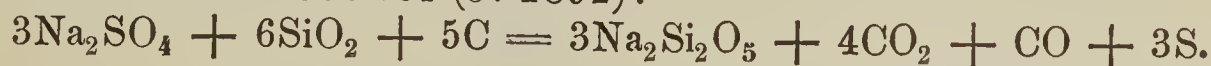
Hat der Schmelzofen die erforderliche Temperatur erreicht, so werden Brocken Glassatz in die Glashäfen gegeben und eingeschmolzen; das Eintragen der Schmelzmasse geschieht auf 3 bis 4mal. Sind alle Häfen voll, so bringt der Schürer den Ofen auf die höchste Temperatur (Heissschüren). Wendet man beim Schmelzen einen Glassatz aus Soda, Calciumcarbonat und Kieselsäure an, so ist der Vorgang:



Bei Anwendung von Glaubersalz dagegen:



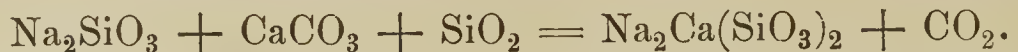
nach Scheurer-Kestner (J. 1892):



1) Vgl. J. 1889, 784; 1890, 739.

2) Die Glasfäden Brunfaut's in Wien, die seit 1869 zur Herstellung von Glaswatte, Schleiern, Schleifen, Netzen u. dgl. dienen, haben nach den Messungen von Kick einen Durchmesser von 0,006 bis 0,012 mm. Sie sind demnach noch etwas feiner als einfache Coconwolle. Aus diesem Glasgespinnst, das sich kräuseln lässt, stellt man bekanntlich Glaswolle, Glaswatte u. dgl. dar.

Das Natriumsilicat setzt sich mit dem Calciumcarbonat und der Kieselsäure um:



Ist der Satz vollkommen geschmolzen, so schreitet man zum *Läutern*, d. h. unterhält noch eine Zeit lang eine solche Temperatur, dass das Glas in dem dünnflüssigen Zustande beharrt. Während dieser Zeit setzen sich ungelöste Körper und Klümpchen in dem Hafen zu Boden, die Luftblasen in der Masse verschwinden und es scheidet sich verflüchtigt mit der Glasgalle (wesentlich Sulfate und Chloride) das im Umschuss angewendete Flussmittel. Die im Anfange des Schmelzens stattfindende Entwicklung bewirkt eine Bewegung der Masse, durch welche die anfänglich sich bildenden Verbindungen von ungleichem specifischem Gewichte und ungleicher Zusammensetzung gemischt werden. Nach beendigter Gasentwicklung bewirkt man eine innige Mengung durch Umrühren mit der Schöpfkelle oder durch das sog. *Polen*. Letzteres geschieht dadurch, dass man entweder ein Stück Arsenigsäure oder ein Stück feuchtes Holz, ein Stück Kartoffel o. dgl. an einem Eisenstabe befestigt bis auf den Boden des Hafens niederstösst; es entsteht ein heftiges Aufwallen von Dampfblasen, welche die gewünschte Mischung bewirken. Neuerdings wird auch wohl Luft oder selbst Sauerstoff eingeblasen (J. 1893, 694).

Nach beendigtem Läutern folgt das *Kaltschüren*, d. h. ein Ablassen der Temperatur bis das Glas denjenigen Grad der Zähflüssigkeit erlangt hat, welcher zur Verarbeitbarkeit, überhaupt zur Verarbeitung der Masse erforderlich ist. Auf der Temperatur des Kaltschürens (700 bis 800°) muss der Ofen so lange erhalten werden, als das Arbeiten des Glases dauert.

Fehler des Glases. Die hauptsächlichsten Fehler des Glases sind Streifen, Blasen, Thränen oder Tropfen, Steine, Blasen und Knoten. Streifen sind eine Folge der Ungleichheit des Glases, wenn entweder die einzelnen, bei dem Schmelzprocess entstandenen Verbindungen sich nicht aufgelöst oder bei einem Nachlassen der Temperatur aus einem Gemenge abgeschieden haben. Durch die Streifen erscheinen die durch das Glas betrachteten Gegenstände verzerrt. Winden oder Fäden, welche sich meist durch eine grüne Farbe auszeichnen, machen das Glas zerbrechlich. Mit dem Namen *Rampen*, *Thränen* oder *Tropfen* bezeichnet man gleichfalls Theilchen von Thonglas, welches durch die Verglasung des Thons im Schmelzofen in Folge verflüchtigten Alkalis sich bildete und von der Decke des Schmelzofens die Glashäfen tropfte. Kleine Blasen in der Glasmasse zeigen an, dass das Glas nicht gut geläutert war. Wenn Sandkörner in der Glasmasse unaufgelöst enthalten sind, so können durch Vereinigung mehrerer solcher Körner Knoten bilden; ebenso verhält es sich mit der Glasgalle, welche in der Glasmasse oft schneeflockenähnliche Gestalten bilden. Auch durch theilweise Entglasung kann ein Wolkigwerden der Masse eintreten.

Eintheilung des Glases. Man theilt das Glas nach seiner Zusammensetzung und nach seiner Fabrikation und Bestimmung oder auch nach seiner Formgebung folgender Weise ein:

- | | |
|--|--------------------------------|
| I. Bleifreies Glas. | 1. Wasserglas. |
| | 2. Tafelglas. |
| | 3. Hohlglas. |
| | 4. Gepresstes Glas. |
| II. Bleihaltiges Glas. | 1. Krystallglas (Klingglas). |
| | 2. Optisches Glas (Flintglas). |
| | 3. Email. |
| | 4. Strass. |
| III. Buntglas. | |
| IV. Besondere Kunsterzeugnisse aus Glas. | |

Wasserglas. Fuchs entdeckte 1825 eine Verbindung von Kieselsäure mit Alkali, in welcher die Kieselsäure vorherrschte, welche zwar in Wasser sich löst, an der Luft nicht zerfließt, eine Verbindung, die als Wasserglas bekannt ist und viele Anwendung gefunden hat. Diese Verbindung hat meist die Zusammensetzung K_2SiO_3 .

$\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$. Man unterscheidet a) Kaliumwasserglas, b) Natriumwasserglas, c) Doppelwasserglas und d) Fixirungswasserglas.

Kaliwasserglas wird bereitet durch Zusammenschmelzen von Quarzpulver 45 Th. reinem Quarzsand, 30 Th. Potasche, 3 Th. Holzkohlenpulver und Lösen geschmolzenen und gepulverten Masse durch Kochen in Wasser. Das in der Flüssigkeit möglicherweise vorhandene Schwefelkalium wird durch Kochen derselben mit Kupferoxyd oder auch Bleiglätte unschädlich gemacht. Der Zusatz von Kohle soll die Austreibung der Kohlensäure durch Reduction derselben zu Kohlenoxyd bewirken.

Das Natriumwasserglas wird aus 45 Th. Quarzpulver, 23 Th. calcinirter Soda, 3 Th. Kohle, oder aus 100 Th. Quarzpulver, 60 Th. Glaubersalz, 15 bis 20 Th. Kohle dargestellt. Kuhlmann stellt das Natriumwasserglas durch Auflösen von Feuersteinpulver in concentrirter Natronlauge unter einem Drucke von 7 bis 8 Atm.

Anstatt des Feuersteins ist nach Liebig die Infusorienerde (Kieselguhr) anzuwenden. — Doppelwasserglas (Kalium- und Natriumwasserglas) lässt sich darstellen durch Zusammenschmelzen von 152 Th. Quarz, 54 Th. calcinirter Soda, 70 Th. Potasche, nach Fuchs aus 100 Th. Quarzpulver, 28 Th. gereinigter Potasche, 22 Th. calcinirter Soda und 6 Th. Holzkohlenpulver. Es ist leichter schmelzbar als jedes Vorhergehenden. — Mit dem Namen Fixirungswasserglas bezeichnet Fuchs eine Mischung von mit Kieselsäure vollkommen gesättigtem Kaliwasserglas mit Natronlauge (durch Zusammenschmelzen von 3 Th. calcinirter Soda mit 2 Th. Quarzpulver erhalten); es findet zum Fixiren der Farbe in der Stereochromie Anwendung.

Die Säuren, selbst die Kohlensäure, zersetzen die Wasserglaslösung und scheiden die Kieselsäure daraus gallertartig aus; sie muss daher in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Wasserglas fand seine erste Benutzung beim Münchener Hoftheater als Schutzmittel gegen das Feuer, indem es als Ueberzug für Gegenstände aus Holz, Leinwand, Papier dienen vor dem Verbrennen schützt. Man setzt zu der Wasserglaslösung irgend eine feuerfeste Farbe, wie Thon, Kreide, Knochenerde, Glaspulver (namentlich von Bleiglas), Flussspath, Fluorspath u. s. w. Man gibt mehrere Anstriche und lässt jeden Anstrich, bevor man einen neuen aufträgt, gut trocknen, wozu wenigstens 24 Stunden Zeit erforderlich sind. Holz, Leinwand, Papier u. dgl., welche mehrmals mit Wasserglas angestrichen wurden, entflammen nicht, sondern verkohlen nur; Holz wird durch einen Wasserglasanstrich gegen Schwamm und Wurmfrass geschützt (J. 1882, 1136).

Wasserglas dient ferner dazu lockeren Massen Dichtigkeit und stärkeren Zusammenhang zu geben, getrennte Theile von Körpern zu vereinigen u. s. w. Kreide und Knochenerde geben mit Wasserglaslösung eine sehr dichte Masse. Eine häufige Anwendung des Wasserglases ist zum Anstrich von Steinen und Mörtelwänden, sowie zur Herstellung von künstlichen Massen, indem man durch Mischen von Sand mit Natriumsilicatlösung eine plastische Masse erhält, welche in Formen gepresst und dann in eine Lösung von Chlorcalcium gebracht wird. Hierbei sich bildende Calciumsilicat verkittet die Sandkörner, während Chlornatrium in Lösung geht und durch Waschen vollständig entfernt wird. Als Kitt für Steine, Glas und Porzellan ist das Wasserglas ebenfalls beachtenswerth. Zur Verfälschung von Seife wird sehr viel Wasserglas verbraucht.

Eine wichtige Anwendung des Wasserglases ist die für Wandmalerei, welche von Fuchs als Stereochromie (von *στερεός*, fest, dauerhaft, und *χρώμα*, Farbe) genannt wurde. Bei dieser Art, die von Kaulbach ausgebildet wurde, bildet das Wasserglas das Bindemittel der Farben für die Grundlagen. Als stereochromische Farben verwendet man: Zinkweiss, Chromgrün (Chromoxyd), Kobaltgrün (Rinmann's Grün), Chromroth (basisches Bleichromat), Zinkgelb, Zinkoxyd (hellroth, dunkelroth, violett und braun), Schwefelcadmium, Ultramarin, Ocker (Hell-, Fleischocker, Goldocker), Terra de Siena, Umbra u. s. w.

Tafelglas. Die in den Glashäfen geschmolzene Glasmasse (S. 703) wird entweder zu Tafelglas (Fensterglas, Spiegelglas) oder zu Hohlglas verarbeitet. Das Tafelglas ist entweder gewöhnliches Flaschenglas der Zusammensetzung nach, oder ein farbloses Glas. Letzteres verwendet man nur für grössere oder dickere Platten, ersteres für das gewöhnliche dünne Fensterglas, wobei es weniger auf Farblosigkeit ankommt.

Auf den Glashütten stellt man das Fensterglas durch Zusammenschmelzen 100 Th. Sand, 30 bis 40 Th. calcinirter Soda und 30 bis 40 Th. Calciumcarbonat. häufiger bedient man sich anstatt der Soda einer entsprechenden Menge von Glaube und setzt (wie S. 707 erwähnt), die erforderliche Menge Kohlenpulver hinzu, z. B.

Sulfat (96proc.)	755 k
Koks	38
Soda (80proc. Na_2CO_3 und 20proc. Na_2SO_4)	100
Kalkspath	715
Sand	2000

Die Herstellung von Tafel- oder Fensterglas geschieht durch die Mondglas- oder durch die Walzenglasmanufaktur.

Mondglas. Das Mondglas (in England Kronglas genannt) ist die älteste Sorte Fensterglases. Zur Herstellung nimmt man mit der sog. Pfeife (einem Eisenrohre mit Mundstück) 5 bis 7 k Glas und gibt durch Blasen, Schwingen und wiederholtes Anwärmen der Pfeife die Gestalt eines Sphäroides, schiebt die Kugel in den Auslaufofen, legt das Rohr der Pfeife eine eiserne Gabel, welche sich dem Loche des Auslaufofens gegenüber befindet, und dreht die Pfeife sammt der Kugel mit grosser Schnelligkeit; durch die Wirkung der Fliehkraft wird die dem Feuer zugekehrte Seite abgeplattet, während der Umfang der Kugel beträchtlich zunimmt. Jetzt legt man die Pfeife wagrecht in die Gabel des Abschlagstockes und heftet in der Mitte der entstandenen ebenen Fläche ein in weiches Glas eingetauchtes Hefteisen an, während zugleich der Hals der Blase mit Hilfe eines Tropfen kalten Wassers von der Pfeife abgesprengt wird. Die so geöffnete Blase, welche mit ihrer abgeplatteten Seite an dem Hefteisen festsetzt, wird nun durch die grosse Oeffnung des Auslaufofens in schnelle Drehung versetzt. Das erweichte Glas entfernt sich nun durch das Drehen von dem Drehungsmittelpunkte, das Maul erweitert sich, und bildet mit dem schon ebenen Boden eine flache Scheibe von etwa 1,6 m Durchmesser. Das Mondglas wird nur noch in England hergestellt.

Walzenglas. Das Walzenglas, welches in Deutschland gegen Ende des 18. Jahrhunderts an die Stelle des Mondglases trat, entsteht durch Aufsprengen und Aufschneiden eines gläsernen Cylinders oder einer Walze und Strecken der geöffneten Walze zu einer Glastafel.

Der Arbeiter nimmt mit der Pfeife etwas Glassmasse auf und dreht die wagrecht auf der Gabel (Pfeifenlager) liegende Pfeife, bis das Glas nicht mehr flüssig genug ist, um von der Pfeife abzufließen. Während dieser Zeit wird auch ein wenig in das Rohr geblasen, damit eine kleine Höhlung entsteht und die Mündung des Rohres sich nicht verstopfe. Dieses wird wiederholt, bis die zur Herstellung einer Walze erforderliche Glasmasse an der Pfeife hängt, so dass sie die Gestalt *a* (Fig. 566) hat. Nun bringt der Arbeiter das Glas *b* in die mit Wasser benetzte Höhlung des sog. Marbels und dreht dasselbe unter starkem Blasen darin um. Dadurch erhält die Glasmasse die Form *c* und endlich die von *d*. Man bringt die Pfeife dann in eine lothrechte Lage in die Tafelschwenkgrube und bläst und schwingt nun die Masse pendelartig hin und her (*f*). So entsteht ein hoher Cylinder *e*, der oben einen Hals hat und unten durch eine Eisenkugel geschlossen ist. Um den Cylinder zu öffnen, bläst der Arbeiter stark in die Pfeife, verschliesst das Mundstück derselben mit dem Daumen, so dass die eingeblasene Luft nicht entweichen kann, bringt den vordern Theil des Cylinders in den Ofen. Die eingeschlossene Luft treibt das vordere Ende des Cylinders zu einer dünnen Blase auf, welche mit einem kleinen Knall platzt, während die aufgeplatzten Ränder sogleich verschmelzen. Indem der Arbeiter die wagrecht liegende Pfeife schnell dreht, erweitert sich die Oeffnung in Folge der Fliehkraft bis zur Cylinderweite *g*. Die Pfeife wird dann durch einen Tropfen Wasser von dem Glase abgehoben. Zur Entfernung der Kappe *o* legt man die Walze an der abzusprengenden Stelle in ein gebogenes rothglühendes Eisen (Absprengeisen) und berührt die erhitzte Linie mit einem nassen Finger. Die Haube springt ab und wird wieder eingeschmolzen. Das Öffnen oder Aufsprengen der Walze geschieht mit Hilfe des Aufsprengeisens, mit dessen scharfer Kante der Arbeiter auf der inneren Seite des Cylinders in einer geraden Linie, von einem Ende bis zum andern, einige Male hin- und herfährt, wodurch sich das Glas auf der ganzen Länge der Linie erhitzt. Wird das vordere Ende dieser Linie mit einem spitzen Steine geritzt und dann benetzt, so springt der Cylinder an dieser Linie folgend, von einem Ende bis zum andern auf.

Das Strecken der Cylinder geschieht in dem Streck- oder Plattofen, der mit einem Kühllofen in unmittelbarer Verbindung steht; der Boden des Streckofens bildet die Streckplatte, welche aus feuerfestem Thon hergestellt wird. Man legt eine Walze auf die Streck-

platte, fährt mit dem Plätttholz über das Glas hin und her, bis die Walze in eine Glastafel verwandelt ist, welche durch Bügeln mit dem Polirholz vollends geebnet wird. Der Arbeiter schiebt nun die Tafel auf der Fortsetzung des Strecksteines in den Kühllofen (vgl. J. 1890, 1; 1893, 695).

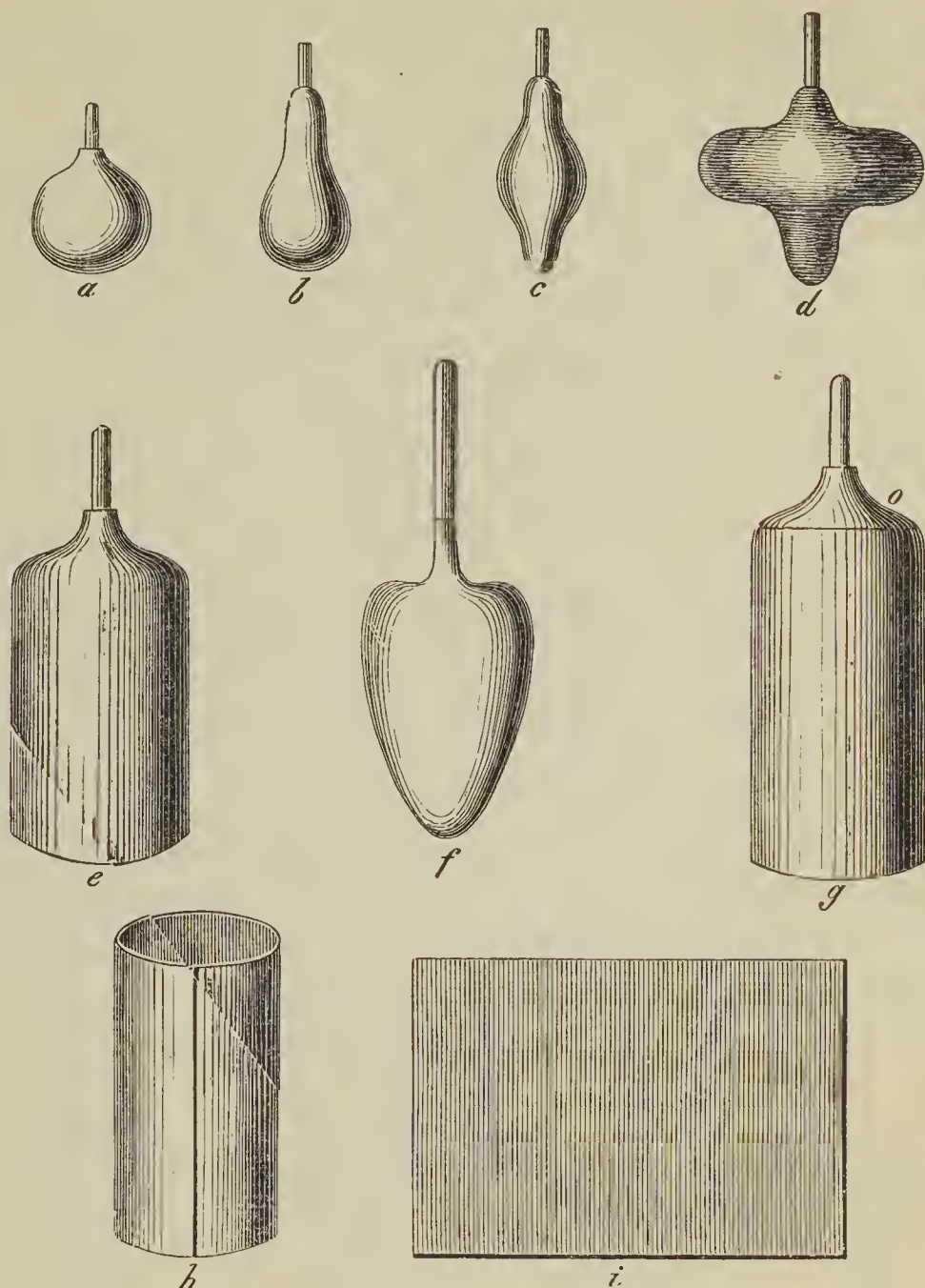
Das zuweilen auftretende störende Irisiren des Tafelglases wird durch die Schwefelgase der Feuergase veranlasst (1890, 742).

Spiegelglas wird geblasen oder gegossen. Die Fabrikation des geblasenen Spiegelglases geschieht wie die des Tafelglases. Das Gewicht der Glasmasse, welche der Bläser mit der Peife aufnimmt, beträgt noch etwa 20 k, woraus eine Tafel von 1,5 m Länge und 1 m Breite bei 1 bis 1 cm Dicke erhalten wird. Wie zu gegossenem Spiegelglas angewendete Glasmasse ist ein aus den reinsten Stoffen dargestelltes blei- oder Natriumcalciumglas. Beim Schmelzen des Glases geschieht in Häfen mittels Gasfeuerung. Hat das Glas die erforderliche Beschaffenheit, so wird die Masse aus dem Ofen gegeben und nach dem Giess-

schiff befördert, welcher mit Rädern unterstützt, auf Eisenbahnschienen läuft, welche parallel mit den Beschickungsöffnungen der Kühlöfen gelagert sind. Die Form, auf welcher die Glastafeln gegossen werden, ist eine massive Metallplatte. In den französischen Spiegelgiessereien sind die Platten aus einem Stücke von Kupfer oder Bronze, völlig eben und polirt, 4 m lang, 2,25 m breit, 12 bis 18 cm dick, damit sie sich durch die Hitze nicht werfen. In Freden und in England ist die Giessplatte von Gusseisen 1 cm stark, auf der Hobelmaschine geebnet und so gross, dass man Spiegelplatten von 4 m Länge und gegen 3 m Breite darauf giessen kann. Die Glasmasse wird auf die Platte ausgegossen und durch eine eiserne Walze gestreckt. Die Dicke des Spiegels wird durch Randleisten bestimmt. Die fertige Glasplatte wird dann in den Kühllofen geschoben. Die sehr langsam erkaltete Glasplatte kommt in das Beschneidezimmer, wo mit Lineal und Diamant die unregelmässigen Ränder abgenommen werden und wird dann in Tafeln geschnitten.

Zum Schleifen (Rauhschleifen) kittet man die Glastafel in Gyps auf eine grosse runde, sich umlaufende Eisenplatte, über welche kleinere Scheiben angebracht sind, welche durch die Drehung des Schleifens ebenfalls in Drehung gesetzt werden. Während des Schleifens wird Sand und Wasser zugeführt. Wenn der Schliff bis auf die tiefsten Stellen angegriffen hat, muss

Fig. 566.



die Glastafel zur Bearbeitung der zweiten Fläche umgedreht werden. Dann folgt das Schleifen mit Schmirgel und das Poliren mit Colcothar. Durch das Schleifen büssen die Glastafeln durchschnittlich die Hälfte ihrer Dicke, bez. ihres Gewichtes ein.

Spiegel. Das in der Spiegelbelegung angewendete Quecksilber muss sehr rein sein. Das Zinn muss aus dem feinsten Zinn geschlagen sein. Man legt die Glastafel auf den mit Tüch beschlagenen Putztisch und reinigt sie. Man entrollt eine Folie auf dem Belegstein, glättet sie mit einer Bürste, giesst ein wenig Quecksilber darüber und reibt dasselbe mit einem Tüchbäuschchen über die ganze Foliensfläche (das Antränken). Man stellt den Belegstein wagrecht auf die Folie so viel Quecksilber, als sie tragen kann, ohne dass das Quecksilber über den Rand fliesst. Die Glastafel wird nun mit der einen Längenkante zwischen der Oberfläche des Quecksilbers und der Folie langsam vorgeschoben, indem man die Kante stets untergetaucht ist, wodurch die Unreinheit der Quecksilberfläche unschädlich gemacht wird. Die Glasplatte wird durch Gewichte belastet und dem Belegstein eine geringe Neigung gegeben. So bleibt die Glastafel etwa 24 Stunden liegen, damit die Belegung Festigkeit bekommt. Dann wird das Glas vom Belegstein abgenommen und auf dem Trockengerüst auf Latten gelegt, mit der belegten Seite nach oben; die Neigung der Platte wird allmählich vergrössert, bis sie endlich in eine senkrechte Lage kommt. In dieser Lage bleiben die Gläser 1 bis 3 Wochen stehen. 1 m² Spiegelglas erfordert 5 bis 6 g Amalgam, letzteres besteht ungefähr aus 23 Th. Zinn und 77 Quecksilber. — Die Quecksilberspiegel werden mehr und mehr durch Silberspiegel ersetzt.

Silberspiegel. Die Glastafeln hierfür müssen frisch polirt und sorgfältig gereinigt werden; der Belegraum muss staubfrei gehalten werden und darf seine Temperatur nur zwischen 20 und 30° schwanken. Nach Brashear (J. 1895) löst man 90 g Zucker in 1 l destillirtem Wasser und fügt 175 cc Alkohol und 4 cc Salpetersäure von 1,22 spec. Gewicht zu. Die Mischung soll bis zur Verwendung mindestens eine Woche stehen, da sie um so besser wirkt, je länger sie steht. Die Silberlösung ist eine ammoniakalische Lösung des Oxydes, aus dem Nitrat niedergeschlagen, zu welcher man vor dem Gebrauche eine Aetzkalklösung im Verhältniss von 0,5 g Aetzkali (in Alkohol gereinigt) zu 1 g Silbersalz hinzufügt. Folgende Tabelle ergibt den Bedarf an Silbernitrat, Aetzkali und Ammoniak, sowie die entsprechende Menge der Reductionsflüssigkeit für Spiegel von verschiedener Grösse.

Für Spiegel vom		Silbernitrat AgNO ₃	Aetzkali KOH	Ammoniak (spec. G. 0,88) NH ₃ + H ₂ O	Reductions- Flüssigkeit
Durchmesser	Flächeninhalt				
30 cm	707 qc	15 g	7,5 g	12 cc	85 cc
25	491	11	5,5	9	65
20	314	7	3,5	6	40
15	177	4	2,0	3	25
10	78,5	1,8	0,9	1,5	10
5	19,6	0,5	0,25	0,5	3

Silbernitrat und Aetzkali werden gesondert gelöst, jedes in etwa 100 cc Wasser auf 1 g Salz. Zur Silberlösung wird etwa die Hälfte der Ammoniakflüssigkeit zugegeben, der Rest derselben mit destillirtem Wasser im Verhältniss von 1 : 5 verdünnt und dann langsam hinzugefügt, bis der gebildete Silberniederschlag eben wieder aufgelöst wird. Während des letzten Theiles dieser Operation muss die Lösung dauernd bewegt und das Gefäss geneigt oder geschüttelt werden, um das an den Seitenwänden Haftende abzuspuhlen. Nunmehr füge man die Aetzkalklösung hinzu, mische tüchtig durch und füge, falls ein Niederschlag bleibt, unter Anwendung derselben Vorsichtsmaassregeln wie vorhin von der verdünnten Ammoniakflüssigkeit so viel hinzu, bis der Niederschlag beinahe wieder gelöst ist. Zum Schluss soll die Flüssigkeit eine leicht bräunliche, das Vorhandensein einer geringen Menge freien Silberoxydes andeutende Färbung zeigen. Man lässt sie 5 Minuten stehen und filtrirt sie, falls viele suspendirte Theilchen vorhanden sind, durch grobes Filtrirpapier oder Baumwolle, worauf sie für

in Gebrauch fertig ist. Zu der Lösung wird die erforderliche Menge Reductionsflüssigkeit hinzugefügt, das Ganze gut durchgemischt und auf die Platte gegossen. Wenige Minuten nach der Mischung nimmt das Bad eine dunkelbraune Färbung an, welche allmählich heller wird, bis es zum Schluss wieder fast ganz klar erscheint. Bei der günstigsten Temperatur von 20° ist die Operation in 10 bis 15 Minuten beendet.

Man lässt die überschüssige Lösung abfließen und wäscht wiederholt mit reinem Wasser, welches die Temperatur des Belegraumes besitzt. Hierauf stellt man die Platte schräg, lässt abtropfen und trocknen. Man gibt dann zuerst einen Schutzlack von Rubinschellack in Weingeist, nach dem Trocknen desselben einen zweiten Anstrich von Rubinschellack-Weingeistlösung, in der man Chromgelb oder Ocker, oder auch Aluminiumbronze, verrieben hat. Nach dem Reinigen der Vorderseite des Spiegels ist derselbe zum Einrahmen fertig.

Sorgfältig hat man darauf zu achten, dass das zur Herstellung der Lösungen verwendete destillierte Wasser sowohl als die sonstigen verwendeten Chemikalien absolut chlofrei seien; ein so geringer Chlorgehalt der Versilberungsflüssigkeit verursacht das Auftreten von Schleiern in der Versilberung (J. 1881, 473; 1890, 744).

Zur Herstellung von durchsichtigen Silberspiegeln wird nach Rost (J. 1895) die bekannte Durchsichtigkeit sehr dünner Metallblätter in der Weise zur Erzeugung durchsichtiger Silberspiegel benutzt, dass der auf der Glasplatte sich bildende Niederschlag unterzogen wird, bevor derselbe in Folge zu grosser Stärke undurchsichtig wird. Nach dem Abwischen und Trocknen des Belages wird letzterer mit farblosem Lack überzogen.

Platinspiegel. Mit Lavendelöl zusammengeriebenes Platinchlorid wird mit einem Pinsel auf die Glastafel getragen und dieselbe nach dem Eintrocknen in einer Muffel gebrannt; damit ist der Spiegel fertig. Die Dünne der Platinschicht bringt es mit sich, dass solche Spiegel, obwohl sie beim Daraufsehen einen Spiegel abgeben, doch gegen das Licht gehalten durchsichtig sind und man durch sie hindurchsehen kann, ohne selbst gesehen zu werden.

Zum Vergolden des Glases dient eine verdünnte Lösung von Natriumaurat, die man aus einer gesättigten Lösung von Aethylen in Alkohol reducirt. Einfacher erhält man die Vergoldung durch Verwendung des zur keramischen Decoration dienenden „Glanzgold“.

Hohlglas. Der Glassatz für ordinäres Flaschenglas besteht je nachdem aus Sand, Potasche oder Soda, Seifensiederasche, Holzasche, Glaubersalz, Epsomsalz, Gaskalk, Kalk, Lehm, Schlacken, Basalt und anderen feldspathhaltigen Stoffen (S. 698).

Die Herstellung von Wein- und Mineralwasserflaschen geschieht wie Fig. 566 S. 711 angedeutet, nur wird eine Form angewendet, welche der Flasche die äussere Form, Inschrift u. s. w. verleiht. Eine bedeutende Verbesserung ist die Herstellung von Flaschen mit Pressluft¹⁾.

Die sog. Millionenrisse im Flaschenglase werden nach Jensch (J. 1899) durch ungleiche Wärmevertheilung der Kühltöfen veranlasst. Die Pressung, welche die bei der Gährung entstehende Kohlensäure auf die Glaswandung ausübt, beträgt rund 10 Atm.; bei Anrechnung eines Sicherheitscoefficienten von 100 Proc. wäre dann als Grundlage für die Lieferungsbedingung eine Druckfestigkeit von 10 Atm. zu betrachten. Fast alle Flaschen sind gegen 20 Atm. aus. Gute, widerstandsfähige Schaumweinglasflaschen hatten folgende Zusammensetzung:

	Buhlbach	Achern	Stockach i. B.	Friedrichsthal	Luisenthal
SiO ₂	57,02	59,0	56,82	59,25	58,80
FeO	15,3	2,95	3,17	4,08	3,60
Al ₂ O ₃		4,85	5,36	6,21	1,60
MnO		0,63	0,43	0,83	
CaO		20,60	23,68	24,60	25,10
Na ₂ O	9,0	5,84	6,12	4,11	6,20
K ₂ O	3,6	—	—	—	—
MgO	0,8	5,11	4,24	1,24	4,70

1) J. 1883, 602; 1884, 620; 1887, 802; 1890, 740.

Zur Herstellung der Bechergläser wird ein Glasballon mit möglichst dünnen Wänden geblasen, dann an ein Nabeisen geheftet und von der Pfeife abgesprengt. Das abgesprengte Ende wird angewärmt, mit der Scheere abgeschnitten, ausgeweitet und umgebogen. Diese Bechergläser haben unten eine scharfkantig abgesprengte Glasstelle, von welcher aus das Glas bei Temperaturwechsel leicht springt. Man pflegt deshalb jetzt die Bechergläser in Formen geraden Wänden zu blasen und das Formen in Zangen zu vollenden. — Um Glasröhren herzustellen, wird zuerst ein kleiner Ballon geblasen, an welchen ein Gehilfe auf der der Pfeifenmündung entgegengesetzten Seite sein Heftisen anheftet, und sich, rückwärts schreitend, möglichst schnell entfernt. Bei einigermaassen starken Röhren muss der Bläser während des Ziehens fortwährend Luft einblasen und die Pfeife und folglich auch das Glas rotiren lassen. Glasstäbe werden auf dieselbe Weise hergestellt, nur unterbleibt dabei das vorläufige Blasen der Glasmasse.

Pressglas. Die messingenen Formen bestehen aus zwei oder mehreren Theilen; Gegenstände mit enger Mündung und tiefer Höhlung werden wie das gewöhnliche Hohlglas in diesen Formen aufgeblasen. Schalenförmige Gegenstände werden gepresst, indem man die flüssige Glasmasse in die untere Hälfte der Form bringt und durch die obere Hälfte kräftig presst, wobei die überflüssige Glasmasse durch Oeffnungen oder an den Seiten herausgepresst wird. Auf ähnliche Art stellt man massives gepresstes Glas wie Messerbänkchen u. s. w. Die durch Pressen hervorgebrachten Verzierungen sind oft kunstvoller, als die geschliffenen, weit billiger herzustellen, es mangelt ihnen aber die Schärfe der Ecken und Kanten, sowie der geschliffenen Waare eigenthümliche spiegelnde Oberfläche. Zu Pressglas nimmt man meist einen bleihaltigen Satz, z. B. ein Gemenge von 300 Sand, 110 Mennige, 10 Kreide, 70 Soda, 60 Potasche.

Hartglas. Die Erfindung des Hartglases (auch Vulkanglas genannt) durch de la Bastie (1875) erregte das grösste Aufsehen, dasselbe hat sich aber nur zu sehr wenigen Zwecken bewährt. Das Härteverfahren besteht im Wesentlichen in einer schnellen gleichmässigen Abkühlung des im Erweichungszustande befindlichen, bereits fertig verblasenen und geformten Glases. Durch dieselbe wird dem letzteren eine solche physikalische Beschaffenheit ertheilt, dass es besser als gewöhnliches, lang gekühltes Glas im Stande ist, Stoss, Schlag u. dgl. zu widerstehen.

Die zu härtenden Gläser werden, nachdem sie bis zur Erweichung erhitzt sind, einer plötzlichen Abkühlung „Abschreckung“ unterworfen. Als Folge der schnellen Ueberwindung des Erweichungszustandes tritt ein Zustand der molecularen Spannung im Glase ein, der seinerseits dem Hartglase seine Eigenschaften ertheilt. Die äussere Form und die Wandstärke der Gefässe haben grossen Einfluss auf den Erfolg der Härtung. Gegenstände mit dicker Wandung sind in heisseren Bädern zu härten als solche mit dünner; bei ersteren darf die Abschreckung nicht so plötzliche sein, die Spannungszustände würden bei bedeutenderer Wandstärke zu gross werden; der Gegenstand zerreisst oder zerspringt im Bad. Die Temperatur, welche dem zu härtenden Gegenstande vor der Härtung ertheilt werden muss, ist die Erweichungstemperatur des Glases; entweder wird dasselbe direct von der Pfeife oder nach abermaligem Anwärmen in einem Vorwärmofen ins Härtebad eingesenkt. Am besten haben sich die aus Fetten hergestellten Bäder bewährt. Ausserdem haben die gas- oder dampfförmigen Stoffe zur Glashärtung Anwendung gefunden, die ersteren wohl nur unbewusst, z. B. beim Glasspinnen; die hohe Elasticität der Glasfäden lässt sich mit auf die kühlende, härtende Wirkung der Luft zurückführen. Für grössere oder dickere Gegenstände reicht dagegen die abkühlende Wirkung der gasförmigen Stoffe nicht aus, da ihr Wärmeleitungsvermögen nur sehr klein ist. — Beim Siemens'schen Presshartglas wird das Glas in gewöhnlicher Weise zu der erforderlichen Form und Grösse zugeschnitten und dann bis zu vollständiger Erweichung erwärmt. Dann kommt es zwischen kalte Metallplatten und wird dort nach der Dicke des Glases verschieden, aber in allen Fällen sehr schnell abgekühlt. Das Erhitzen und Abkühlen von Tafelglas gewöhnlicher Stärke dauert etwa anderthalb Minuten, von denen die ganze für das Erhitzen, die halbe für das Abkühlen erfordert wird.

Die Folge der plötzlichen Erkaltung des Glases beim Härten und der dann stattfindenden langsameren Abkühlung des Inneren ist ein Zustand der Spannung zwischen den einzelnen Gatheilchen, je nach der Form des Gefässes gleichmässig oder weniger gleichmässig wirkend. Diese Spannung ertheilt dem Hartglas die Festigkeit, Elasticität u. s. f., ist aber auch die Ursache explosionsartigen Zertrümmerung, wenn sie an einer Stelle plötzlich entlastet wird. Ihre Handhabung erfordert daher Vorsicht.

Gerätheglas. Nach Schott (J. 1892 u. 1893) schwankt der Ausdehnungscoefficient der Gläser ganz bedeutend. Es gelang durch doppelten Ueberfang Glas

gegenstände von besonders hoher Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel und Verletzung der Oberfläche herzustellen. Das **Verbundglas** ist eine Art Hartglas, welches durch zweckmässige Verschmelzung von zwei oder drei Glasarten mit bestimmten Ausdehnungscoëfficienten gewonnen. Die Spannungszustände im Verbundglase sind ähnlich wie im Hartglase. In den Figuren bedeuten die Pfeile Druck- oder Zugspannungen. Fig. 567 stellt den Zustand eines spannungsfreien Glases vor. Fig. 568 im Querschnitt eines an der Luft abgekühlten Hohlkörpers. Die Aussenhaut ist schon abgekühlt und erhärtet, wenn sich das Innere noch in weichem Zustande befindet. Die nachfolgende Contraction der Innenschicht ist grösser als die der äusseren; erstere wird sich ausdehnen, letztere in Compression befinden. Das Glas wird aussen resistent, innen dagegen empfindlich gegen Verletzungen sein. Fig. 569 zeigt den Spannungszustand wie das plötzlich abgekühlte Hartglas aufweist. Fig. 570 u. 571

Fig. 567.

Fig. 568.

Fig. 569.

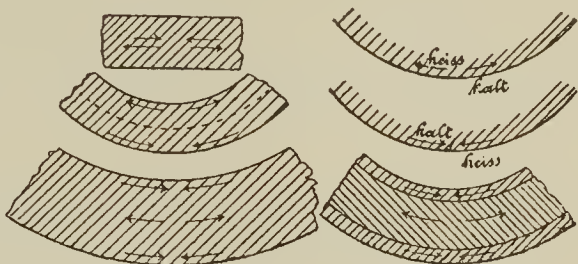


Fig. 570.

Fig. 571.

Fig. 572.

gegen den vorübergehenden Zustand der Spannung, welchen ein sonst spannungsfreier Hohlkörper annimmt, wenn man ihn in kaltem Zustande in heisse Luft (Fig. 570) oder im heissen Zustande in kalte Luft bringt (Fig. 571); im ersteren Falle entsteht Druckspannung, im letzteren Zugspannung. Kalte Luft bringt daher Glas viel leichter zum Springen als heisse. — Um den Compressionszustand der äusseren Schicht des Hartglases und damit seine Widerstandsfähigkeit zu erreichen, kann man sich statt des Abkühlens an der Luft auch des Ueberfangens mit einem Glase von geringem Ausdehnungscoëfficienten bedienen. Fig. 572 stellt den Spannungszustand dar; praktisch kommt hier nur die Schwierigkeit auf, die äussere Schicht genügend dünn zu erhalten. Hochflaschen aus Verbundglas kann man, mit Anilin zum Kochen erhitzt, mit Wasser anspritzen, Glasschalen können auf freier Bunsenflamme erhitzt werden, ohne zu springen; die Lampencylinder gestatten, erhitzt, ein Besprengen mit kaltem Wasser (1894, 749).

Bleikrystall ist ein bleihaltiges Kaliumglas (S. 689). Früher bezeichnete man mit das gemeine (böhmische) Kaliumcalciumglas, welches auch jetzt noch zuweilen als echtes Krystallglas zum Unterschied von dem schweren bleihaltigen genannt wird. Für Bleikrystall zu klingenden Trinkgläsern und feinsten Schleifware wird empfohlen:

Reinster Quarzsand	100	k
Reine Potasche, 90proc.	33,33	k
Feinste eisen- und kupferfreie Mennige	50	k
Kalkspath	8,66	k
Kalisalpeter	3,66	k
Braunstein als Entfärbung	100 bis 150	g
Bleikrystallscherben	100	k

In englischen Glashütten wendet man folgenden Satz an:

Geschlämmter und gut gebrannter Sand	300
Potasche	100
Mennige	150
Bleiglätte	50
Braunstein oder Arsenigsäure zum Entfärben.	

Um das Glas flüssiger zu machen, wird meist etwas Salpeter zugesetzt. Dumas empfiehlt das Krystallglas aus 300 Sand, 200 Mennige und 95 oder 100 trockener Pot-

asche zu schmelzen. Nach Benrath hat Normalkrystallglas die Formel $K_{10}Pb_7Si_{36}$ (d. i. $5K_2O, 7PbO, 36SiO_2$ (S. 692).

Das Krystallglas wird wie das gewöhnliche Glas verarbeitet, kann aber leichter gehandhabt werden als letzteres, weil es leichtflüssiger ist und nicht so leicht entglast, weshalb es häufiger als das gewöhnliche Glas im Feuer angewärmt werden kann. Die Krystallglasgegenstände werden sogleich in den Kühlöfen gebracht und wegen der Dicke des Glases sehr allmählich abgekühlt.

Seiner geringen Härte wegen eignet es sich zum Schleifen besser als jedes andere Glas. Die Schleifbank gleicht im Wesentlichen einer Drehbank. Die Schneidescheibe ist von Gußeisen und gut abgedreht; über derselben befindet sich in einem Behälter mit Wasser angerührter und feingeschlämmter Sand, aus welchem unaufhörlich sandhaltige Tropfen auf die Schneidescheibe fallen. Die geschliffenen Stellen werden auf der steinernen Glattscheibe weiter gehandelt, dann auf der Polirscheibe aus Lindenholz, deren Holzfasern in der Richtung der Drehungsachse laufen, polirt. Die letzte Politur erhalten die Gläser erst auf der Bürstscheibe, welche 2 m im Durchmesser und 10 cm Breite auf dem Umfange hat. Man trägt auf diese Bürste mit Wasser angerührtes Englischroth, Tripel, Zinnasche oder Zinkweiss auf und polirt das geschliffene Glas fertig.

Optisches Glas. Schott (J. 1888 u. 1890) stellt für optische Gläser folgende Forderungen auf: 1. Die Zusammensetzung des Glases muss so geregelt sein, dass es bei der Schmelzhitze die Gefässwände nicht zu stark angreift und fremde Theilchen in seine Masse aufnimmt. — 2. Es muss sich durch energisches Rühren während des Schmelzens im geschmolzenen Zustande homogen, d. h. frei von fadenförmigen Streifen anderer Brechungsindizes als die Hauptmasse (Schlieren, Wellen) herstellen lassen. Diesem Anspruche entgegenwirken solche Elemente im Glase, welche bei dem hohen Hitzegrade in Dampfform entweichen. — 3. Es muss das Glas während der Abkühlung und im Schmelzprocess sich frei von Trübungen, Krystallausscheidungen und Bläschen herstellen lassen¹⁾. — 4. Es muss das Wiedererweichen bis zu eben beginnender Schmelzung ertragen, ohne Trübungen und Krystallausscheidungen zu zeigen. Dieser Process ist nöthig, um eine rohen Glasstück die zu seiner Verwendung passende Form in weichem Zustande zu geben. — 5. Es muss sich durch ein geeignetes Kühlverfahren frei von Spannung herstellen lassen. — 6. Es muss genügende Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse bieten, darf also vor allen Dingen durch einen dauernden Niederschlag von Wasser auf seiner Oberfläche nicht hygroskopische Eigenschaften zeigen. — 7. Es muss farblos sein. — 8. Es muss genügende Härte haben, um Schleifen, Poliren und genaue Formgebung der brechenden Fläche zu gestatten.

Beim Schmelzen des optischen Silicatglases wird der gut getrocknete Schmelzhafen innerhalb 4 bis 5 Tagen allmählich zur Rothglut erhitzt und in den Schmelzofen gebracht. Dort wärmt man ihn innerhalb 5 bis 6 Stunden, anfangs bei reducirendem gleichmässig im Ofen vertheiltem Feuer bis zur Schmelzhitze an und legt dann zuerst die von früheren Schmelzungen erübrigten Glasbrocken ein. Nachdem diese geschmolzen sind, verglast man die Innenwand des Hafens unter Anwendung eines grossen eisernen Löffels mit diesem Glase und legt den Satz ein. Wenn diese sog. erste Lage eingeschmolzen ist, so folgen einige weitere, bis der Hafen gefüllt ist. Vor der letzten Einlage ist es zweckmässig, das Glas zu „blasen“; eine Rübe oder Kartoffel, die sich an einer Eisenstange befindet, wird auf den Boden des mit dem Glase gefüllten Hafens geführt und entwickelt dort so heftig Wasserdampf, dass eine tüchtige Durchmischung stattfindet. Es folgt nun das Lauterschmelzen; dieses erfolgt bei sehr hoher Heizwirkung des Ofens, damit alle Quarzkörnchen zum Verschmelzen und die im frisch eingeschmolzenen Glase vorhandenen Gasblasen zur Entweichung gebracht werden. Die Dauer dieser Schmelzperiode ist je nach der Glasart verschieden, in der Regel etwa 6 bis 8 Stunden. Glaubt man das Glas in richtig

1) Fehler im Glase können entstehen durch unvollständiges Mischen, durch ungenügende Hitze beim Schmelzen, durch schlechte Zusammensetzung und durch Temperaturschwankungen bei der Läuterung. Enthält das Glas bei der mikroskopischen Untersuchung von Dünnschliffen Quarz, umgeben von stark lichtbrechendem Thonerdesilicat, so stammen diese Knoten vom Hafensande her. Quarz ohne diese Wolke lässt auf unrichtige Zusammensetzung oder Mischung schliessen. Sinkt bei der Läuterung die Temperatur, so treten Entglasungen, Ausscheidungen von Wollastonit, Augit, zuweilen aber auch von Kieselsäure als Tridimit auf. (J. 1890, 743.)

schmelzung zu haben, so mässigt man die Feuerung eine Zeit lang, entfernt durch das sog. Ab-
 enen die theilweise auf der Oberfläche sich ansammelnden thonerdereichen Antheile und legt
 m zum Rühren zu verwendenden, aus Thon hergestellten, rothwarmen Hohlcylinder (Rührer)
 m etwa 10 bis 12 cm Durchmesser und der Höhe des Hafens als Länge ins Glas und lässt die
 durch seine poröse Beschaffenheit sich entwickelnden Gasblasen aufsteigen. Sobald dies nach
 etwa 1 Stunde geschehen ist und das Glas eine etwas mässigere Wärme angenommen hat, beginnt
 an mit dem ersten Rühren. Zu diesem Zwecke muss man in den Obertheil des tellerförmig
 weiterten, mit einem quadratischen Loch versehenen Rührers von aussen ein Vierkantstück
 einführen, welches sich am Ende eines innen mit Wasser gekühlten Rohres befindet. Mittels
 dieses auf einer ausserhalb des Ofens befindlichen Rolle laufenden Geräthes beginnt man nun
 stetig den Rührer durch das Glas durchzuführen und dafür zu sorgen, dass sowohl eine Durch-
 schung der Masse in der wagrechten wie in der senkrechten Richtung stattfindet. Nach etwa
 Stunde bläst man an der Glasmacherpfeife ein kleines Probefläschchen auf, um sich von dem
 Reinheitszustande der Masse zu überzeugen. Sind noch Bläschen im Glase, so wiederholt man
 alle 3 Stunden diese Probe, bis es den gewünschten Zustand der Reinheit hat. Dann aber muss
 das letzte Fertigrühren, welches je nach der Glasart 3 bis 5 Stunden dauert, vorgenommen werden.
 die Erkaltung so weit gekommen, dass der Rührer sich nur noch schwer und langsam durch
 die Masse bewegen lässt, so hebt man ihn aus dem Hafen, öffnet möglichst schnell das für ge-
 öhnlich durch einen grossen, an einer Winde hängenden Scharmottestein geschlossene Hafen-
 or und hebt mit einer grossen fahrbaren Zange den Hafen aus dem Ofen und fährt ihn auf einen
 Scharmottestein; dort kühlt er zunächst $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde freistehend ab; wenn dann die Beweg-
 lichkeit der Glasmasse genügend nachgelassen hat, bringt man ihn in denselben Temperofen, in
 welchem vorher der zur nächsten Schmelzung dienende Hafen vorgewärmt worden war. Hier
 kühlt er während weiterer 3 Tage völlig ab und sein Inhalt zerspringt gewöhnlich in viele grössere
 und kleinere Stücke. Diese werden nun auf ihren Bruchflächen möglichst sorgfältig durchsucht.
 die schlierigen Partien werden durch Abschlagung beseitigt und die erhaltenen, scheinbar guten
 Stücke dem Senkprocess unterworfen. Dieser hat die Aufgabe, den unförmig gestalteten, ge-
 rungenen Stücken eine brauchbare, regelmässige quadratische oder runde Plattenform zu geben.
 geschieht dies durch Wiedererwärmen des Glases in Scharmotte-Hohlformen bis zum be-
 nnenden langsamen Schmelzen in einem langen, kanalartigen Ofen, an dessen einem Ende
 ehliche Rothglut herrscht und dessen anderes Ende nicht zu heiss ist, um das Einschieben der
 Scharmotteformen mit einliegendem Glasstück zu gestatten. Nachdem die Scharmotteformen
 m dem erweichten Glas ausgefüllt sind, werden sie in einen Kühllofen gebracht, der etwa 1 bis
 t Glas in Platten fasst, dort aufgeschichtet und innerhalb 10 bis 12 Tagen abgekühlt. Nach
 der Abkühlung werden die rohen Glasplatten aus den Formen entfernt, mehrere neben einander
 ehend, mittels Gyps in eisernen Rahmen festgekittet und an 2 gegenüberliegenden Seiten zur
 durchsicht anpolirt. Die so untersuchungsfähig gemachten Platten werden auf Homogenität
 ehlieren) genau geprüft und sind dann in der Beschaffenheit, in welcher der grösste Theil des
 tischen Glases in den Handel kommt. Man ist zufrieden in der Fabrikation, wenn von der
 ursprünglich für eine Schmelzung aufgewendeten Glasmenge durchschnittlich der fünfte Theil in
 brauchbaren Platten erübrigt.

Strass. Die Herstellung künstlicher Edelsteine oder A ma u s e n hatte schon
 h in Aegypten und Griechenland eine hohe Stufe der Vollkommenheit erreicht.

Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts bildete sich die Herstellung künstlicher Edelsteine
 einem besonderen Industriezweige heran, um dessen Emporblühen sich Strasser in Wien
 besonders verdient machte. Durch die Fortschritte der Chemie hat man es heutzutage so weit
 bracht, dass man alle Edelsteine, mit Ausnahme des edlen Opals, nachzuahmen im Stande ist.
 an nennt die zur Fabrikation der künstlichen Edelsteine dienende Masse Strass oder
 a i n z e r F l u s s . Die Grundlage dieser Edelsteine ist farbloser Strass; D o n a u l t - W i e l a n d
 und bei der Analyse von farblosem Strass:

Kieselsäure	38,1 Proc.
Thonerde	1,0
Bleioxyd	53,0
Kali	7,9
Borax und Arsensäure . . .	Spuren

Diese Analyse führte zu der Formel $(3K_2O, 6SiO_2) + 3(3PbO, 6SiO_2)$. Neuerdings stellt
 an den Strass auch unter Zusatz von Wismuth (als Oxyd oder Nitrat) und von Thallium (ge-
 öhnlich in Form von Nitrat) dar.

Durch Färben des Strass werden die in der Natur vorkommenden Edelsteine nachgeahmt.
 o p a s wird z. B. erhalten aus weissem Strass 1000, Antimon 40, Goldpurpur 1; oder Strass 100,

Eisenoxyd 1. — Rubin lässt sich aus der Topasmasse darstellen, indem man 1 Th. derselben mit 8 Th. Strass schmilzt und die Temperatur des Ofens 30 Stunden lang erhält. Einen wenig schönen Rubin erhält man aus Strass 1000 und Mangansuperoxyd 25. — Smaragd: Strass 1000, Kupferoxyd 8, Chromoxyd 0,2. Durch grösseren Zusatz von Kupferoxyd und Chromoxyd und indem man zugleich etwas Eisenoxyd zusetzt, lässt sich der grüne Ton abändern und ein dunklerer Smaragd erzeugen, welcher Aehnlichkeit mit dem Peridot hat. — Saphir wird erhalten aus Strass 1000, reinem Kobaltoxyd 15. — Amethyst: Strass 1000, Mangansuperoxyd 15, Kobaltoxyd 5, Goldpurpur 0,2. — Aquamarin oder Beryll aus Strass 1000, Antimonglas 5, Kobaltoxyd 0,4. — Karfunkel oder syrischer Granat aus Strass 1000, Antimonglas 5, Goldpurpur 4, Mangansuperoxyd 4.

Buntglas. Man unterscheidet solches Buntglas, welches durch seine ganze Masse hindurch gefärbt ist und solches, bei welchem ein ungefärbtes Glas mit einer Schicht des gefärbten Glases überzogen ist, **Ueberfangglas** genannt. Letzteres Verfahren wendet man besonders bei solchen Metalloxyden an, welche die Glasmasse stark färben, dass dieselbe schon bei geringer Dicke fast undurchsichtig erscheint. Indem die dünne Schicht des gefärbten Glases stellenweise hinweggeschliffen oder durch den Sandstrahlgebläse hinweggeblasen wird, erhält man eine beliebige Verzierung geschliffener Glaswaaren.

Zur Herstellung des Ueberfangglases bringt man in den Ofen zwei Glashäfen, in dem einen ein farblores Glas, in den anderen das gefärbte Glas, das zum Ueberfangen dienen soll. Zum Ueberfangen von Hohlglas verarbeitet man das rothe Glas in dem Hafen zu Zapfen, welche nur bei der Arbeit im Glasofen so weit erhitzt werden, dass man davon Stücke mit der Scheere abschneiden kann. Man unterscheidet Ueberfangen von Aussen und Ueberfangen zwischen zwei Schichten. Im ersteren Falle wird ein weisser Glasklumpen an die Pfeife genommen und mittels eines flachen eisernen Werkzeuges, des Streicheisens, das abgeschnittene Stück des rothen Glases durch Streichen und Anwärmen so gleichförmig als möglich ausgebreitet. In dem zweiten Falle wird nur eine sehr kleine Menge weissen Glases herausgenommen, auf dieser das rothe Glas ausgebreitet und über diesem durch Eintauchen in weisses Glas ein genügend grosser Glasklumpen gebildet. Wird nun der Kolben aufgeblasen, so dehnen sich beide Gläser gleichmässig aus. —

Dahingehören auch das neuerdings im Handel vorkommende schöne Metallglas und das Hohlglas mit goldigem Schimmer; letzterer wird durch mit Silber gelbgefärbtes Ueberfangglas erzeugt (J. 1891, 758).

Rothe farbige Gläser erzeugt man durch Goldpurpur, durch Kupfer- und durch Eisenoxyd. Vermittels Goldpurpur wird, wie S. 695 bemerkt, das Gold- oder echte Rubinglas erzeugt. Eisenoxyd erzeugt ein häufig angewendetes Roth. Selenglas S. 696.

Nach Angabe der gräflichen Schaffgott'schen Josephinenhütte (J. 1889) wird vollständig durchscheinendes, zur unmittelbaren Verarbeitung zu Hohlglas geeignetes massives Kupferrubinglas dadurch hergestellt, dass im offenen Hafen folgender Satz geschmolzen wird:

2000	Th. feiner Kies,
400	„ Mennige,
600	„ Potasche,
100	„ Kalk,
20	„ phosphorsaurer Kalk,
20	„ Weinstein,
20	„ Borax,
9	„ Kupferoxydul,
13	„ Zinnasche.

Andere setzen Arsen zu (J. 1895, 734).

Hämatinon. Die Alten bezeichneten damit eine zu Prunkgefässen, Mosaiken u. dgl. angewendete rothe Glasmasse, welche in den pompejanischen Nachgrabungen gefunden wurde. Pettenkofer stellte das Hämatinon dar durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Kalk, gebrannter Magnesia, Bleiglätte, Soda, Kupferhammerschlag und Eisenhammerschlag (S. 694). Als ein Theil der Kieselsäure in der Mischung durch Borsäure ersetzt wurde, erhielt man eine Masse, welche nach dem Schleifen und Poliren Krystallisationen von grosser Schönheit in einer dunkelrothen, fast schwarzen Grunde zeigte. Der bläulich dichroitische Schimmer auf dunkler Grunde ist mit dem Schimmer von Sternen auf nächtlichem Hintergrund zu vergleichen, weshalb Pettenkofer dieser boraxhaltigen Masse den Namen **Astralit** gab (J. 1875, 699).

Aventurin. Bräunliche Glasmasse, in welcher krystallinische Flittern von metallischem Kupfer fein vertheilt sind. Pettenkofer hat Aventuringlas aus Hämatinon dadurch dargestellt, dass er der schmelzbaren Hämatinonmasse so viel Eisenfeile zumischte, dass etwa die Hälfte des darin enthaltenen Kupfers reducirt wurde. Frisch geschmolzen ist das Glas tief anschwarz, beim langsamen Abkühlen geht es in Aventuringlas über (vgl. S. 695).

Durch reichlichen Zusatz von Kaliumchromat zum Glassatz lässt sich in Folge der Abcheidung von Flittern aus Chromoxyd Chrom-Aventurin darstellen, ein Glassatz, der in Wien von Wächter im J. 1849 schon zu Porzellanglasur in Vorschlag gebracht worden war (1876, 640).

Schwefelrubin wird in böhmischen Glashütten hergestellt (J. 1896). Ein bleifreier Satz für weisses Glas verlangt auf 100 k reinsten Quarzsandes 10 k Schwefelblüthe und 1 bis 2 k Holzkohle. Je nach der Tiefe der gewünschten Farbe und namentlich der Wandstärke der herzustellenden Gläser wird der Zuschlag von Kohle innerhalb dieser Grenzen wechseln. Das erst in den gedeckten Hafen eingelegte Gemenge, den Hafen nur halb füllend, muss vollkommen durchgeschmolzen sein, ehe die nächste kleine Menge eingetragen wird. Nach Füllung des Hafens wird das Rubinglas wie das weisse Glas verarbeitet, und es bedarf nicht des Anwärmens, um die Farbe, wie die Gold- und Kupferrubine, es ist rubinroth nach dem ersten Erkalten, ändert die Farbe auch nicht bei mehrmaligem Anwärmen während der Arbeit. Als Beispiel eines Gemenges für Cathedralglas und glattes geblasenes Tafelglas, auch Hohlwaare und Butzenreiben mit tief rother Farbe kann folgende Vorschrift gelten:

Reinster Quarzsand	100 Th.
Calcin. Ammoniaksoda . . .	50
Weisser Marmor	25
Schwefelblüthe	10
Kohle	1,50

Topasgelb erhält man durch antimonsaures Kali oder auch Antimonglas. Die Gelbfärbung durch Silber wurde bereits S. 695 erwähnt. Goldgelbes Glas erhält man durch Zusatz von Anthracit, das schöne **Annagelb** mit Uranoxydnatron. — Das **Kaisergelb** mit Schwefelantimonium ist durch Ueberfang hergestellt. Von den mittels Silber gefärbten Gläsern unterscheidet sich das Cadmiumglas durch seine satte grünlichgelbe Färbung¹⁾.

Uranoxyd gibt grünlichgelbes fluorescirendes Glas. Ordinäres ins Braunrothe sich färbendes Gelb wird durch Eisenoxyd erhalten. Blau wird erzeugt durch Kobaltoxyd, seltener durch Kupferoxyd; Grün durch Chromoxyd, Kupferoxyd und endlich Eisenoxydul, welches letztere indessen ein Grün von wenig Feuer und Reinheit liefert.

Zur Herstellung grüner Gläser werden z. B. folgende Sätze empfohlen:

Hellgrün.		Pompadourgrün.	
Sand	100 Th.	Sand	100 Th.
Potasche	36	Potasche	36
Kalk	14	Kalk	13
Salpeter	1	Uranoxyd	0,75
Uranoxyd	1,50	Kupferoxyd, schwarzes . .	0,38
Arsenik	0,12	Eisenoxyd, rothes . . .	0,75
		Manganoxyd	0,20
		Arsenik	0,12

Violett durch Manganoxyd (Braunstein und Salpeter); **Schwarz** durch viel Eisenoxydul, namentlich mit einem Zusatze von Kupferoxyd, Braunstein und Kobaltoxydul; ein tieferes Schwarz erhält man durch Iridiums sesquioxyd.

Für schwarzes Glas, sog. Hyalith, zu Trauerschmuck u. dgl. wird folgender Satz empfohlen:

Sand	100 Th.
Mennige	82
Potasche	38
Salpeter	8
Kobaltoxyd	8
Hochproc. Braunstein . . .	8
Eisenhammerschlag	12
Kupferoxyd	12
Glasbrocken	40 bis 50

1) Vgl. J. 1889, 790; 1890, 748; 1891, 756.

Atlasglas. Die aus Farbenglas geblasenen Gefässe erhalten durch weiteres Ausblasen in einer Metallform eine Art Relief, d. h. vertiefte Streifen, Reihen von kleinen napfartigen Vertiefungen u. dgl. Dann kommt ein Ueberfang von klarem Krystallglas über das Farbenglas. Derselbe legt sich auf die glatten, ebenen Stellen glatt an, dringt und schmiegt sich aber nicht in die flachen Vertiefungen, welche als mit Luft gefüllte Hohlräume bleiben. Nachdem das Gefäss durch Auszwacken, muschelartiges Ausbiegen des Randes vollendet und mit Füssen und Henkeln versehen worden und die Kühlung vorbei ist, wird die äussere Fläche matt geschliffen. Das gibt das atlasartige, die Lufträume verändern dazu noch weiter die Grundfarbe des Glases. Resedagrün, Heliotropviolett, Granatroth, Jonquillengelb sind die beliebtesten Farben des hübschen Glases (J. 1887, 801).

Perlmutterglas. Luxusgläser, welche aus hellem, halbopakem Beinglas mit Krystall- oder opal- oder perlmutterartigem Ueberfang bestehen. Unter dem klaren Ueberfang schillert das nur schwach weiss getrübbte Glas opal- oder perlmutterartig hindurch. Oft hat das Perlmutterglas auch einen feinen leichten Farbton, bläulich, grünlich, gelblich, und dann ist die Wirkung noch schöner. Die Trübung des Perlmutterglases tritt erst bei dem Abkühlen und Wiederanwärmen des an der Pfeife befindlichen Kölbchens ein, darauf folgt dann der Ueberfang. Häufig werden Perlmuttergläser in cannellirten, gerieften, gekuppten Mustern aus Vorblasformen gearbeitet, und auf deren vielgestaltigen Oberflächen schillert das Farbenspiel besonders schön (J. 1895).

Glasmalerei. Wenn leicht schmelzbare, durch Metalloxyde gefärbte Glasflüsse in verflüssigtem Zustande auf eine Glasfläche aufgetragen werden, so können sie bei mässiger Hitze bei der die Glastafel noch nicht zum Schmelzen kommt, dergestalt eingeschmolzen werden, dass sie eine dauerhafte Malerei darstellen. Da die farbigen Glasflüsse durchsichtig oder doch durchscheinend sind, so werden alle Glasmalereien auf durchfallendes Licht berechnet. Die Farben sind Metalloxyde, zum Theil dieselben, die man auch zum Färben des Strass anwendet. Das durch Einbrennen erzeugten Farben die Reinheit und das Feuer abgeht, so bedient man sich auch des farbigen und überfangenen Tafelglases, und bringt durch Einbrennen geeigneter durchsichtiger Farben die nöthigen Schattirungen hervor. Die jetzigen Glasgemälde sind demnach Vereinigungen von wirklichen Glasmalereien und Glasmosaik. — Weber empfiehlt auch für Glasmalereien widerstandsfähiges Glas (J. 1890).

Für reines Weiss benutzt man Zinnoxid und antimonisches Kali, zu Gelb Neapelsches oder Antimongelb, dann ein Gemenge von Eisenoxyd, Zinn- und Antimonoxyd, von Antimonessigsäure und Eisenoxyd, oder Chlorsilber oder Silberoxyd oder ein Gemenge von Schwefelsilber und Schwefelantimon. Bleichromat und Baryumchromat geben ein nicht durchsichtiges Hellgelb. Zu Roth dient reines Eisenoxyd (Wangenroth), Goldpurpur und ein Gemenge von Goldoxyd, Zinnoxid und Chlorsilber. Braun erhält man mit Hilfe von Manganoxyd, gelbem Ocker, Umbra oder Ferrochromat. Zu Schwarz verwendet man Iridiumoxyd, Platinoxyd, Kobalt- und Manganoxyd, zu Blau Kobaltoxyd oder Kalium-Kobalt-Nitrit, zu helleren Tönen eine kleine Menge von Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Thonerde, zu Grün Chromoxyd und Kupferoxyd. Die Flüsse bestehen aus Kieselsäure, Mennige und Borax. Die mit dem Flussmittel aufgetragene innigste gemischte Farbe wird als feinstes Pulver mit einem Bindemittel zusammengerieben, welches aus dem Pinsel fliesst, am Glase fest anhaftet und sich im Feuer vollständig verflüchtigt, ohne aufzublähen oder rissig zu werden. In neuerer Zeit wendet man Terpentinöl an, rectificirtes und verdicktes; ersteres nennt man Dünnöl, letzteres Dicköl, ferner Lavendelöl, Bergmottöl und Nelkenöl. Das Einbrennen geschieht in Muffelöfen.

Besondere Glassorten. Schmelzglas (Email) ist ursprünglich eine Glasmasse, welche durch Zinnoxid undurchsichtig gemacht ist. Man oxydirt eine Legirung aus 15 bis 18 Th. Zinn und 100 Th. Blei durch Erhitzen bei Zutritt der Luft, pulvert das Oxyd und schlämmt es hierauf. Das so erhaltene Gemenge von Zinnoxid und Bleioxyd (Bleistannat) wird mit einer Glasmasse gefrittet.

Beinglas, ein milchweisses, schwach durchscheinendes Glas, welches zu Lampenschirmen, Thermometerscalen u. dgl. verwendet wird, erhält man durch Versetzen von weissem Hohlglase mit 10 bis 20 Proc. weissgebrannter Knochen. Das Glas ist nach dem Schmelzen vollkommen klar, erhält aber die milchweisse Farbe, wenn bei dem Verarbeiten mit der Pfeife angewärmt wird, um so mehr, je öfter die Anwärmung geschieht. Es lassen sich auf diese Weise die Gläser von einer durchscheinenden Opalfarbe bis zum gesättigten Milchweiss färben. Emailglas lässt das Licht mit rother Farbe durch.

Alabaster- oder Opalglas, auch Reis- oder Reisteinglas genannt, zeigt nur den röthlichen Schein des mit Calciumphosphat bereiteten Glases. Das Alabasterglas ist ein sehr kieselsäurereiches, unvollkommen geschmolzenes Glas, dessen Trübung von unaufgelösten Theilen herrührt; nach Reich (J. 1899) von $14\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$. Man wendet bei

stellung meist denselben Satz wie zu Krystallglas an; so wie aber der Satz geschmolzen ist, das Glas ausgeschöpft und abgeschreckt. Ist dann ein neuer Posten eingeschmolzen, so das kalte abgeschreckte Glas darauf abgegeben, dadurch die Masse abgekühlt und das ergeschmolzene Glas bei möglichst geringer Hitze verarbeitet. Die unaufgelösten Theilchen Glasmasse, welche die Trübung bewirken, dürfen nur mikroskopisch und weder deutlich erscheidbare Körner noch Bläschen sein.

Alabastergläser schüren leicht aus, wenn man nicht beste, höchstprocentige Potasche mt; auch ist es nöthig, die Gemenge in einen Ofen, in welchem zugleich auch andere Glas- en abgeschmolzen werden, mehrere Stunden später einzulegen, da sie sich sonst ausschüren den. Ein öfteres Anwärmen des Glasstückes vermehrt die Opacität, da dieselbe wesentlich Entglasungsprocess ist. Praktische Glassätze sind:

1. Alabasterglas.

Quarzsand von Hohenbocka	100 k
Potasche (95proc.)	40
Borax	5
Federweiss	5
Alabasterbrocken nach Vorrath.	

2. Alabasterglas.

Quarzsand von Hohenbocka	100 k
Potasche (95proc.)	43
Kaliumsalpeter	4,5
Geglühter Guano	5,7
Alabasterbrocken nach Vorrath.	

Durch Zusatz färbender Metalloxyde erhält man verschiedenartig gefärbte Reisgläser, die äuchlichsten sind: Türkis durch Zusatz von 720 g rein. Kupferoxyd in einem Alabaster- enge. Chrysopras durch Zusatz von 480 g rein. Kupferoxyd und 720 g lichtgelbem noxyd-Natron. Beryll durch Zusatz von 720 g rein. Kupferoxyd und 280 g lichtgelbem noxyd-Natron (J. 1897, 710). — Ein starker Zusatz von Knochenasche, geglühtem Guano gl. gibt die sog. Beingläser, die weissen als Milchglas bekannt, die mit geringen Mengen alloxyden gefärbten als Aurora, Isabell, Cölest, Seladon, Rehgrau, Bismarck- un, Neugrau o. dgl. Glassätze für Milchglas sind:

Reinster Quarzsand	100 k
Potasche (95proc.)	40
Geglühter Guano	25
Kaliumsalpeter	4,5
Milchglasbrocken nach Vorrath.	

Reinster Quarzsand	100 k
Potasche (95proc.)	35
Knochenasche	27
Borax	5
Mennige	5

Kryolithglas (Heissgussporzellan, *hot-cast-porcelain*) wird nach Williams lten durch Schmelzen eines Satzes von

67,19 Proc.	Kieselsäure,
23,84 „	Kryolith und
8,97 „	Zinkoxyd.

Ein österreichisches Kryolithglas enthielt nach Weinreb (J. 1885):

Kieselsäure	78,00 Proc.
Thonerde	3,12
Eisenoxyd	Spur
Manganoxydul	Spur
Kalk	3,87
Natron	9,46
Kali	4,35
Fluor	3,77

Fischer empfiehlt folgende Spathglassätze als praktisch bewährt:

	I	II	III
Sand	100	100	100
Flussspath	20	20	20
Feldspath	36	34	80
Soda	16	20	20
Potasche	12	8	6
Salpeter	6	5	5
Mennige	6	5	5
Kryolith	—	6	—
Thonerdehydrat	—	—	8

Seiner Ansicht nach ist wesentlich für die Trübung des Glases nur das im Kryolith haltene Fluoraluminium, welches allein als Trübungsmittel des Kryoliths anzusehen ist. J. 1889, 791; 1891, 757.)

Mousselinglas ist ein Tafelglas, welches durch einen undurchsichtigen Grund matten Weiss verziert ist. Dasselbe verdankt sein Matt einer aufgefritteten dünnen Schicht von bleihaltigem Krystallglas, oder es ist ein mit einer dünnen Emailschiicht überzogenes Glas. Die Mischung des belgischen Email ist z. B. 100 Th. Sand, 110 Th. Mennige, 110 Th. Kryolithglasbrocken, 35 Th. Borax (entwässert), 25 Th. Zinnasche.

Achatglas erhält man, indem man verschieden gefärbte Glasstücke mit einander bis zur Zähflüssigkeit erhitzt, wenig umrührt und sofort verarbeitet.

Eisglas (*verre craquelé*) zeigt auf der Oberfläche eine durch natürliche Sprünge herbeigebrachte Zerklüftung. Diese Sprünge werden durch Eintauchen des fertigen, noch glühenden Glasgegenstandes in kaltes Wasser erzeugt, durch Anwärmen unschädlich gemacht und durch Aufblasen des Gegenstandes geöffnet, so dass das Ganze das Aussehen einer im Aufblase begriffenen Eismasse hat. Zuweilen werden die zwischen den Klüften stehen gebliebenen Vertiefungen noch etwas rauh geschliffen.

Irisirendes Glas. Seit 1872 kommen Glassachen mit schöner in Regenbogenfarben schillernder Oberfläche vor. Solches irisirendes Glas wurde zuerst von Brianchon dargestellt, dass er die betreffenden Gegenstände (Briefbeschwerer, Wassergläser u. dgl.) mit einem goldhaltigen Wismuthoxydflusse in so dünner Schicht überzog, dass sie im durchfallenden Lichte fast unmerklich bleibt, im reflectirten Lichte aber die Regenbogenfarben zeigt. Weisskopf kann man durch Einwirkung der Dämpfe von Chloriden bei hoher Temperatur irisirendes Glas erhalten, für geschliffene Sachen verwendet man aber in österreichischen Hütten einen dünnen Goldüberzug (vgl. J. 1878, 575).

Glasincrustationen entstehen, wenn Reliefgegenstände aus schwachgebranntem Emailglasirtem weissem Thon oder aus Specksteinmasse zwischen glühend auf einander gelegten Emailglasschichten eingeschlossen werden. Durch die eingeschlossene dünne Luftschicht erhält der Reliefgegenstand das Ansehen von mattem Silber. Hat der Glasüberzug eine passende gelbe Farbe, so erhält der Gegenstand das Ansehen von mattem Golde. Aehnlich ist das Atlasglas.

Filigranglas. Mit Faden- oder Petinetglas (Filigranglas) bezeichnet man Glasarbeiten, deren Körper neben einander hinlaufende oder scheinbar gewebeartig sich verzweigende, weisse oder farbige Fäden zeigen. Bei der Herstellung von Petinetglas taucht man Glas in undurchsichtiges oder farbiges Glas und zieht dieselben so zusammen, als man sie zu der jedesmaligen Verwendung haben will. Das reticulirte Glas (Laticinglas) enthält aus kleinen Luftbläschen gebildete netzförmige Gewebe eingeschlossen.

Millefiori nennt man die mosaikartigen Glasarbeiten (Briefbeschwerer, Messerschäber, Stockknöpfe n. s. w.), bei denen die mannigfaltigsten farbigen Muster in eine Umhüllung von Krystallglas eingeschlossen sind. Die Herstellung des Millefioriglasses beruht ebenso wie die des Petinetglases auf dem Umstande, dass ein Glasstab ohne Veränderung seiner runden oder eckigen Form im zähflüssigen Zustande bis zur Dicke eines Haares und noch feiner ausgezogen werden kann. Rollt man z. B. einen Glasstab von rother Farbe und taucht denselben so wiederholt nacheinander in weisses, blaues und grünes Glas, so wird der Stab auf dem Querschnitt einen rothen Kern mit einem weissen, blauen und grünen Ringe umgeben zeigen. Wird der runde Stab im erhitzten Zustande an den Seiten mit einem eisernen Instrumente regelmäßig eingedrückt, so wird er im Querschnitt einen Stern bilden, der eine rothe Scheibe mit farbigen Zickzacklinien umgeben enthält.

Glasperlen. Man unterscheidet massive oder geschmolzene, und hohle oder geblasene Perlen. Die erstern führen auch den Namen Venetianer Perlen, weil sie früher vorzugsweise in Venedig gefertigt wurden. Bei der Herstellung der kleinen Venetianer Perlen bedient man sich der in den Glashütten auf der Insel Murano bei Venedig verfertigten hohlen Glasstängelchen oder Glasröhrchen, die 1 cm etwa dick sind und deren Höhlung ungefähr den dritten oder vierten Theil ihrer Dicke weit ist. Diese Röhren bestehen theils aus weissem und gefärbtem Beirglas und theils aus mit Zinnoxid bereitetem Emailglas, welches durch Zusatz färbender Metallsalze mit allen möglichen Farben versehen werden kann (vgl. S. 718).

Um aus diesen Röhren Glasperlen herzustellen, werden die Röhren in kleine Stücke zerlegt. Man wirft die Glasstückchen in ein Gefäss, in welchem sich Kohlenpulver befindet und rührt sie darin um, damit ihre Höhlung mit Kohlenpulver sich anfüllt und dadurch das Schmelzen verhindert wird. Darauf bringt man sie in fast bis zum Glühen erhitzte weite eiserne Gefässe mit flachem Boden und rührt sie mit einem eisernen Spatel um, so dass die scharfen Kanten der Stückchen sich abrunden. Auf den meisten Hütten werden jetzt die Glasstückchen in einem über dem Feuer befindlichen kaffeetrommelähnlichen Apparat abgerundet.

Hohle Perlen. Jaquin (1656) schuppte Weissfische ab und nannte die Mischung der Schuppen mit Wasser orientalische Perlenessenz (*Essence d'orient*). Die Perlen werden in Glasröhren von verschiedener Dicke geblasen. Das Ausbrechen der Oeffnungen bei den verschiedenen Sorten geschieht wechselweise mit den Röhren selbst, deren eine immer zu diesem Ende die bereits geformte Perle angeschmolzen wird. Dann wird ihre innere Fläche mit Perlenessenz überzogen. Es gehören mehr als 8000 Fische dazu, um 1 k Schuppen zu erhalten und sie geben noch nicht ganz 120 g der Perlenessenz, so dass mithin 40 000 Fische zu 1 k dieser Essenz erforderlich sind. Um die Perlen auf ihrer Innenseite damit zu überziehen, saugt man das Essenz in die Perle und bewegt sie dabei nach allen Seiten.

Nach Heckert (Petersdorf) wird Perlmosaik mit gelochten Perlen dadurch hergestellt, dass man das Mosaik zunächst als Perlstickerei ausführt, diese mit der Vorderseite entweder mit Email auf die zu verzierenden Gegenstände aufklebt und sodann bei Anwendung von Email nach Erhärten desselben das Gewebe und die Fäden der Stickerei wegsengt, bei Anwendung von Email durch Brennen die Perlen mittels des Emails anschmilzt und dabei das Gewebe und die Fäden der Stickerei verbrennt. Die so hergestellten Verzierungen sind sehr schön.

Glasätzen. Das Ätzen in Glas ist im J. 1670 von Schwankhardt (oder Schwanhard) entdeckt worden. Nach Piil besteht der zweckmässigste Radirgrund aus einer Auflösung eines geschmolzenen Gemenges von Asphalt und Walrath in Terpentinöl (Strichgrund) oder eines Gemenges von 1 Th. Asphalt mit 1 Th. Colophonium und so viel Terpentinöl, bis die Masse unth. Syrupconsistenz erhält (Deckgrund). Die zu ätzende Glasplatte wird mit dem Ätzgrund überzogen, mit einem Wachsrande oder mit in Wachs getauchten Holzleisten umgeben, damit die flüssige Flusssäure aufgiessen kann, welche man so lange einwirken lässt, bis die feinsten Vertiefungen die hinreichende Tiefe erlangt haben. Die geätzte Platte wird gewaschen und durch Erwärmen und Behandeln mit Terpentinöl von dem Deckgrunde befreit.

Das Glasätzen zu decorativen Verzierungszwecken wird gleichfalls mit Fluorwasserstoffsäure ausgeführt. Nach dem Verfahren von Tessié du Motay erzeugt man die Säure am besten in einem Bade aus 250 g Fluorwasserstoff-Fluorkalium, 1 l Wasser und 250 g gewöhnlicher Salzsäure. — Zum Mattätzen und zum Mattschreiben auf Glas empfiehlt Kessler eine Mischung von Fluorammon, die zum Zeichnen von Flaschen, Cylindern, Röhren u. s. w. gute Dienste leistet (vgl. J. 1883, 605; 1884, 625; 1896, 691).

Zum Mattätzen des Glases werden nach Reinitzer (J. 1886, 533) durchweg Lösungen von Alkalifluoride verwendet. Damit das Matt in verschiedenen Tönen aufgeätzt wird, um z. B. Landschaften, herstellen zu können, ätzt man, um einen im durchfallenden Lichte hellsten dunklen Ton zu erzielen, ein und dieselbe Stelle 2mal hinter einander matt. Bei einmaliger Ätzung erhält man einen helleren Ton und für noch hellere Töne wird die einmal geätzte Fläche ein oder mehrere bis zu 9mal mit verdünnter wässriger Flusssäure klar geätzt.

Betrachtet man eine solche einmal geätzte Glastafel bei mässiger Vergrößerung unter dem Mikroskope, so erblickt man eine sehr gleichmässige Aneinanderreihung von Vertiefungen und Erhöhungen, welche Krystallgestalt haben. Am Rande der mattirten Fläche werden diese Krystalle spärlicher, sind dafür aber besser ausgebildet, so dass man ihre Gestalt leicht erkennen kann. Fig. 573 stellt den Rand einer solchen Ätzung aus der Pester Anstalt bei starker Vergrößerung dar. Die vorherrschenden Krystalle sind hexagonal und stimmen vollkommen mit denen des Kieselfluornatriums überein. Ausserdem beobachtet man aber auch längliche, gestreckte Krystalle, welche denen des Kieselfluorcalciums sehr ähnlich sind. Schon durch die Erscheinungen, welche beim Heben und Senken der Mikroskopröhre auftreten, kann man sich leicht überzeugen, dass die eingeeätzten Krystallfiguren erhaben sind. Noch sicherer kann man dies in der That nachweisen, dass man die matte Tafel mit Tusche einreibt und dann mit Hollunderkork oder Kork oberflächlich abreibt. Es scheinen dann unter dem Mikroskope sämtliche zwischen den Krystallfiguren liegende Teile gefärbt, diese selbst aber ungefärbt. Daraus folgt, dass sich durch die Einwirkung

Fig. 573.

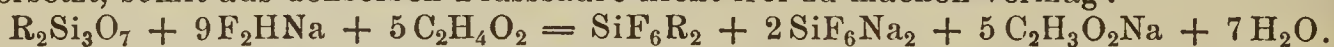


des Alkalifluorides und der freien Flusssäure auf das Glas Kieselfluornatrium und Kieselcalcium bilden, welche sich krystallinisch ausscheiden und als Aetzgrund wirken, während die Zwischenräume durch die freie Flusssäure tief geätzt werden. Die Kieselsäure und das Calcium werden dabei dem Glase, das Natrium grösstentheils dem Aetzbade, kleineren Theiles ebenfalls dem Glase entnommen.

Ueber die Mischungsverhältnisse der Bäder kann man natürlich nur dann bestimmte Angaben machen, wenn Glas von gleicher Zusammensetzung zur Aetzung verwendet wird. Zwecke der Praxis genügt es aber, eine näherungsweise Formel des Glases, z. B. $R_2Si_3O_7$, wo R ein einwerthiges Metall bedeutet, zu Grunde zu legen:



Hieraus ist ersichtlich, dass zur völligen Ausnutzung des Fluornatriums eine beträchtliche Menge freier Flusssäure anwesend sein muss. Da diese Flusssäure leicht schädlich wirken könnte, ist es vortheilhafter, die Rolle der Neutralisation der Basen auf eine andere Säure zu übertragen. Hierzu eignet sich besonders die Essigsäure und zwar deshalb, weil sie die sauren Alkalifluoride nicht zersetzt, somit aus derselben Flusssäure nicht frei zu machen vermag:



Man sieht, dass bei diesem Verfahren niemals freie Flusssäure auftreten kann und obendrein die Löslichkeit des Kieselfluorides durch das entstandene Natriumacetat vermindert wird. Aus letzterer Gleichung ergibt sich als Verhältniss von Natriumfluorid zu Essigsäure 93 zu 50 oder annähernd 9:5. Nimmt man statt des sauren das neutrale Natriumfluorid, so erhält man ein Verhältniss 9:10. Auf Grund der zweiten Reaktionsgleichung würde man für ein Aetzbad folgende Zusammensetzung bekommen: 30 G.-Th. Flusssäure (50proc.), 17 Th. Natriumacetat, 9 Th. calcinirte oder 23,4 Th. krystallisirte Soda. Das Mattätzen mit gasförmiger Flusssäure liefert sehr ungleichmässige Mattirungen und ist deshalb zur Herstellung matter Flächen ungeeignet und höchstens zum Einätzen von Zeichnungen zu verwenden.

Sandstrahlmaschine. Tilghman bedient sich zum Bearbeiten von Glas eines mit Heftigkeit auf die Fläche des betreffenden Gegenstandes geschleuderten Sandstrahles (Sandstrahlgebläse). Demselben wird die Geschwindigkeit entweder durch bewegte Luft, oder durch einen Dampfstrahl ertheilt. Letzterer durchströmt eine Hülse, in deren Achse sich ein Sandzuführungsrohr befindet. Durch die Gewalt des durchströmenden Dampfes wird der Sand auf die zu ätzende Fläche geschleudert. Während spröde Stoffe von dem so hervorgebrachten Sandstrahl angegriffen werden, setzen elastische oder zähe Körper der reibenden Gewalt des Sandes einen ungleich grösseren Widerstand entgegen. Es ist daher möglich, bei Anwendung von Schablonen aus Kautschuk u. s. w., den freigelassenen Stellen der Schablone entsprechende Figuren zu bilden.

Die Emaillirung des Eisens hat grosse Bedeutung gewonnen. Meist wird erst ein Grundemail genommen, welches den Zweck hat, das Eisen mit einer Glasdecke zu versehen, welche die Oxydation des Eisens während des Einbrennens verhindert und die vorhandene Oxydschicht auflöst. Auf dieses Grundemail lässt sich nun das Deckemail aufschmelzen, ohne Gefahr, dass die Farbe desselben durch aufgenommenes Eisenoxyd verunreinigt wird, und zugleich verhindert dasselbe die Berührung des zinnhaltigen Deckemails mit dem Eisen, demnach die Reduction des Zinnoxides. Das Grundemail erleichtert demnach die Herstellung fehlerfreier Emails und ist bei Anwendung des Zinnemails nicht zu umgehen, während zinnfreies Email, so z. B. knochenhaltiges, auch ohne Grundemail auf Eisen aufgeschmolzen werden kann. — Nach Versuchen von Petrik lässt sich die Zusammensetzung des Emails in folgender Weise abändern, wodurch dasselbe Fehler zeigt.

Wenn das Email vom Eisen abspringt, oder die dünnen Bleche sich gegen ein nicht amailirte Seite krümmen, d. h. wenn die Ausdehnung des Glases beim Erwärmen und demnach die Zusammenziehung beim Abkühlen desselben geringer ist als die des Eisens, so kann dieser Fehler des Emails beseitigt werden: 1. Durch Vermehrung der Kieselsäure bei gleichzeitiger Beibehaltung des Verhältnisses der übrigen Substanzen; das Glas wird schwerflüssiger. 2. Durch theilweise Ersetzung der Borsäure mit Kieselsäure; das Glas wird schwerflüssiger; 3. In bleihaltigen Gläsern durch theilweise Ersetzung des Bleioxydes mit den Alkalien oder den Oxyden der Erdmetalle; in bleifreien Gläsern dagegen durch Erhöhung des Alkali- und des Erdmetallgehaltes.

ten der Kieselsäure. Die Alkalien machen das Glas leichtflüssiger, die Erdmetalle verflüssiger. 4. Durch theilweisen Ersatz der Erdmetalloxyde mit Alkalien; das Glas wird leichtflüssiger. 5. Durch theilweisen Ersatz der Borsäure mit Alkalien; die Substanzen machen das Glas leichtflüssig. 6. Durch theilweisen Ersatz des Zinnoxides mit Knochenasche. — Die Menge des dem Glase zugesetzten Zinnoxides und Knochenasche dürfte am wenigsten abgeändert werden, da je nach der Qualität des ausstellenden Emails ein bestimmter Gehalt derselben nothwendig ist.

Wenn das Email haarrissig wird, d. h. wenn die Ausdehnung des Glases und somit die Zusammenziehung desselben grösser ist als die des Eisens, so kann der Fehler beseitigt werden: 1. Durch Verminderung des Kieselsäuregehaltes, bei Beibehaltung des Verhältnisses der übrigen Bestandtheile; das Glas wird leichtflüssiger. 2. Durch theilweise Ersetzung der Kieselsäure mit Borsäure; das Glas wird leichtflüssiger. 3. In bleihaltigen Gläsern durch theilweise Ersetzung der Alkalien oder der Erdmetalle mit Zinnoxid; in bleifreien Gläsern dagegen durch theilweise Ersetzung der Alkalien oder der Erdmetalle mit Kieselsäure; das Glas wird gewöhnlich leichtflüssiger. 4. Durch theilweise Ersetzung der Alkalien mit den Oxyden der Erdmetalle; das Glas wird verflüssiger. 5. Durch theilweise Ersetzung der Alkalien mit Borsäure; beide Substanzen machen das Glas leichtflüssig. 6. Durch theilweise Ersetzung der Knochenasche mit Zinnoxid.

Demnach wird man für Luxuswaaren, für die Deckmäntel der Oefen, sowie für alle Waaren, die mit Lösungsmitteln nicht in Berührung kommen, sondern nur gegen Oxydation zu schützen sind, die leichtflüssigeren bleihaltigen Emails verwenden, während das Küchenschiff meist mit bleifreien Gläsern emailirt wird, und die grössten Anforderungen an die Verstandsfähigkeit stellt man an emailirte Geräte, welche für die Zwecke der Laboratorien und chemischen Industrie dienen sollen.

Als sehr haltbar zeigte sich folgendes durchsichtiges, bleihaltiges Email, welches durch Zinnoxide in der bekannten Art gefärbt werden kann:

30,8 Bleioxyd (PbO)
 18,5 Natriumoxyd (Na_2O)
 47,1 Kieselsäure (SiO_2)
 3,6 Borsäure (B_2O_3)

Durch Einführung von Calciumoxyd, Magnesiumoxyd oder Thonerde können härtere Emails erzielt werden.

Für weisses, bleiisches Deckemail kann als Ausgangspunkt dienen die Zusammensetzung:

15,4 Zinnoxid (SnO_2)	und als Grundemail:	32,4 Bleioxyd
15,4 Bleioxyd (PbO)		6,0 Natriumoxyd
18,5 Natriumoxyd (Na_2O)		58,1 Kieselsäure
47,1 Kieselsäure (Si_2O)		3,4 Borsäure
3,6 Borsäure (B_2O_3)		

Für bleifreie Emails verwendet man als Grundemail gewöhnlich nur eine Fritte von Quarz und Borax, welche mit Quarz, Kaolin und Feldspath vermahlen wird. Petrik verwendet als Grundemail ein Natriumcalciumborosilicat, welches beim Mahlen der lösenden Wirkung des Wassers besser widersteht als das gewöhnlich angewendete Natriumborosilicat, z. B.:

63,3 Kieselsäure	oder:	63,3 Kieselsäure
7,8 Borsäure		7,8 Borsäure
18,5 Natriumoxyd		18,5 Natriumoxyd
10,4 Calciumoxyd		5,2 Calciumoxyd
		5,2 Thonerde

Bleifreies Deckemail von der Zusammensetzung:

30,8 Zinnoxid
 18,5 Natriumoxyd
 36,7 Kieselsäure
 14,0 Borsäure

Es ist in dünnen Schichten gut, ist aber wegen des hohen Zinngehaltes theuer. Für gewöhnliche Zwecke wird ein Zinnoxidgehalt von 15 Proc. genügen, z. B.:

15,4 Zinnoxid
18,5 Natriumoxyd
52,1 Kieselsäure
14,0 Borsäure

Die Anwendung der Knochenasche ist vom Standpunkte der Haltbarkeit sowie der Bi-
keit zu empfehlen. Als Beispiele dienen folgende Emails :

30,8	15,4	7,7 Knochenasche
—	15,4	7,7 Zinnoxid
18,5	18,5	18,5 Natriumoxyd
36,7	36,7	52,5 Kieselsäure
14,0	14,0	14,0 Borsäure

Alle diese Emails haften gut ; das erste ist auch ohne Grundemail direct auf dem Eise
verwenden.

Thonwaaren.

Thon. Die Feldspathe bilden neben Quarz und Glimmer einen wesentlichen Gemeng
der granitischen, gneisartigen und porphyrartigen Gesteine. Wenn der Kalifeldspath (Ort
klas), $K_2Al_2Si_6O_{16}$, verwittert, so wird Kaliumsilicat vom Wasser fortgeführt, zum Theil
auch durch Kohlensäure zersetzt, wodurch sich Kieselsäure ausscheidet, während Kal
carbonat gelöst wird. Befindet sich das zurückbleibende Aluminiumsilicat neben Kiesels
als nicht weiter verwitterbarer Rest auf der ursprünglichen Bildungsstätte, so nennt man
primären Thon. Der wichtigste Thon, der Kaolin, gibt mit Wasser eine nur sehr w
plastische Masse ; er findet sich in Trümmern des Urgebirges, mit Quarz und auch mit Glim
u. dgl. gemengt, was die Bildung aus dem Feldspath eines Granits, eines Porphyrs u. s. w.
zeigt. — Wenn Thon durch Wasser fortgerissen und eine natürliche Aufbereitung erfahren
wodurch die gröberen und fremdartigen Beimengungen getrennt und die eigentlichen T
bestandtheile in concentrirter Form in fein geschlämmtem Zustande sich wieder ablagern
entstehen die Thone auf secundärer Lagerstätte, welche mit Wasser eine plasti
Masse bilden.

Von plastischen Thonen mögen angeführt werden die weissen Thone
Ebernhausen (1), Baumbach (2), Bendorf (3), Lämmersbach (4) und Höhr (5), sämmt
aus dem sog. Kannenbäckerlande, ferner ein magerer (6) und ein fetter (7) wei
Steinzeugthon französischen Ursprunges :

Bestandtheile		1	2	3	4	5	6	7
Thonsubstanz	71,22	76,30	39,71	66,23	54,73	44,63	71,
Quarz	24,03	22,40	57,15	31,42	41,77	52,77	25,
Feldspathreste	4,75	1,30	3,14	2,35	3,50	2,60	2,
Thonsubstanz	Kieselsäure	46,62	47,44	47,44	47,39	47,45	45,99	45,
	Thonerde	36,01	37,21	35,74	36,40	37,88	38,08	35,
	Eisenoxyd	1,39	1,68	1,94	1,52	1,41	2,44	2,
	Kalk	—	Spur	Spur	—	—	Spur	—
	Magnesia	0,73	0,79	0,88	0,51	0,71	1,19	0,
	Kali	3,47	4,22	3,85	3,96	4,08	2,36	1,
Glühverlust		10,19	9,69	9,52	9,92	9,00	10,76	13,

Die chemische Zusammensetzung gibt keine Anhaltspunkte zur Beurtheilung
scharf hervortretenden Verschiedenheiten in dem Grad der Plasticität, welche bei
Kaolinen bekanntlich sehr gering ist, selbst bei meist beträchtlich höherem Gehalt
reinem wasserhaltigen Thonerdesilicat. Es scheint demnach die Eigenschaft
Plasticität nicht einer bestimmten chemischen Verbindung eigenthümlich zu sein, s
dern nach dem Grade der mechanischen Zertheilung und der Art der molecul
Lagerung bei Stoffen gleicher chemischer Zusammensetzung schwanken zu können, u

Der Grad der Plasticität vielleicht bereits in der Structur der Gesteine, welchen der Thon seine Entstehung verdankt, begründet.

Der feuerfeste Thon ist verschieden gefärbt, sehr zähe, im hohen Grade plastisch, und ist meist weiss und ist im Porzellanofenfeuer nicht schmelzbar. Die Lager bei Klingenberg am Main (in Unterfranken), am Rhein (Coblenz, Cöln, Lautersheim und Vallendar), Wiesbaden in Baden, Bunzlau in Schlesien, Schwarzenfeld (bei Schwandorf), Amberg, Kemnath und Eger in Bayern, Grossalmerode in der Provinz Hessen-Nassau; zu Colditz und Hubertusburg in Sachsen, zu Einberg bei Coburg, in der Gegend von Namur in Belgien, bei Dreux in Frankreich, Devonshire und Stourbridge in England sind die bekanntesten. Thone von denselben Lager und von der nämlichen Grube zeigen oft bedeutende Verschiedenheiten in ihrem chemischen Verhalten (S. 731).

Der gemeine Töpferthon fühlt sich meist weich an, bildet mit Wasser eine ziemlich feste Masse, ist oft stark gefärbt und behält auch seine Farbe nach dem Brennen bei. In Folge des Gehaltes an Kalk und Eisenoxyd schmilzt er bei höherer Temperatur zu einer dunkelrothen schlackigen Masse.

Lehm (Löss, Ziegelthon) ist ein mit viel Quarzsand und mehr oder weniger Eisenoxyd und Kalk gemengter Thon von gelber oder bräunlicher Farbe, die nach dem Brennen mehr oder weniger in Roth übergeht. Er bildet mit Wasser eine wenig plastische Masse und ist nicht sehr dauerhaft. Der Lehm ist der verbreitetste Thon; er dient zur Herstellung von Backsteinen und Ziegeln. Zwei der Kreideformation bei Hannover angehörende Ziegelthone, bei 120° getrocknet, hatten nach Untersuchung des Verf. (J. 1878, 646) folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile	Stöcken	Lindener Berg
Thon	16,42	30,90
spathartige Mineraltrümmer	3,27	8,40
alkalisches Calcium	4,45	14,10
schwefelsaures Calcium	0,95	0,82
Thonsubstanz	74,91	46,78
Kieselsäure	46,96	48,83
Thonerde	36,42	34,81
Eisenoxyd	2,80	2,37
Magnesia	0,87	0,89
Alkalien	0,91	0,89
Wasser	12,04	12,21

Einige Thone enthalten auch Mangan, Kobalt, Baryt, Titan, Vanadin und Molybdän. Mergel ist ein Gemenge von Thon und Calciumcarbonat, welches mitunter auch Sand und andere zufällige Beimengungen enthält. Der mit überwiegendem Kalk heisst Kalkmergel, der mit vorwaltendem Thongehalt Thonmergel. Einige Arten des Mergels werden zu Töpferwerken benutzt, welche nicht stark gebrannt werden.

Verhalten der Thone bei der Bearbeitung. Den Wassergehalt geben die Thone theils beim Trocknen ab, wobei sie eine lineare Schwindung bis 11,5 Proc. zeigen, theils aber erst bei höherer Temperatur (vgl. J. 1887, 812). Durch den Verlust des erst bei Glühhitze entweichenden Hydratwassers verliert der Thon seine Aufnahmefähigkeit sowie Plasticität dauernd und bildet eine steinartige, sehr poröse und leicht zerreibliche Masse. Mit steigender Temperatur wird er dichter, härter, spröde, hat aber noch einen erdigen Bruch; die Kieselsäure treibt dann die Kohlensäure, das Chlor und die Schwefelsäure aus, bildet mit den Alkalien, dem Kalk, der Magnesiasilicate und diese geben mit dem Thonerdesilicat meist eine glasartige Doppelsilicate, der Thon sintert mehr und mehr, bis er schliesslich schmilzt. Das spec. Gewicht der Thonsubstanz beim Erhitzen von 100° bis Dunkelrothglut steigt von 2,47 bis 2,70 steigt, dann aber bei Weissglut wieder auf 2,48 fällt, nimmt doch die Dichte der ganzen Ziegelsteine durch Abnahme der Poren mit steigender Temperatur zu.

Karmarsch fand, dass frisch geformte Steine von 262 mm Länge, 130 mm Breite und 51 mm Dicke schwanden:

	Länge	Breite	Dicke
Durch Trocknen	7,25	10,75	9,75 Proc.
Durch Trocknen und schwaches Brennen	8,50	13,00	14,75 "
Durch starkes Brennen zu Klinker	11,75	23,00	19,75 "

Aron fand eine lineare Schwindung von 0,3 bis 4,1 Proc. bei Rothglut und 1,2 bis 8 Proc. Weissglut; die Steine schwanden um so weniger, je gröber die Korngrösse des darin enthaltenen Quarzsandes war. (Vgl. J. 1891, 781; 1894, 751.)

Die Ausdehnung des Quarzes steigt nach Le Chatelier (J. 1890 u. 1899) regelmässig bis 570°, nimmt dann plötzlich ab, steigt bis 1100° und wird von da an negativ. Ausdehnungscoëfficient des Tridymits nimmt mit steigender Temperatur allmählich ab, bei über 800° negativ wird. Auf über 1600° erhitzte Kieselerde wird amorph. Die letzte Modification ist eine Varietät des Chalcedons. Nach dem Erhitzen auf über 1000° zeigt die Ausdehnung 200° eine plötzliche Zunahme von 1 Proc. Diese Verhältnisse machen sich in den Massen merklich. Feldspath und andere verglasbare Substanzen setzen die Ausdehnung herab. nicht verglasbare Massen steigt dieselbe mit der Brenntemperatur.

Wie sehr die Porosität und die Widerstandsfähigkeit der aus demselben Thone gestellten Ziegelsteine von der beim Brennen angewendeten Temperatur abhängen, best. Versuche von Daube, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

	Schwach gebrannt	Mittelhart gebrannt	Hart gebrannt	
Aufnahme von Feuchtigkeit beim Eintauchen in Wasser . Proc.	16,2	16,5	16,4	11
Desgleichen in kochendes Wasser	18,0	19,3	19,0	23
Hierbei in Wasser gelöst (CaSO ₄)	0,7	0,2	0,15	0
Gewichtsverlust in 10proc. Salzsäure	8,5	8,0	7,4	23
Desgleichen in Salpetersäure	5,0	4,9	4,0	0
Gewichtszunahme in Schwefelsäure durch Bildung von CaSO ₄ .	1,2	1,2	0,9	0

Nach dem Behandeln mit Salzsäure zeigten die schwach und mittelhart gebrannten Steine starke Risse, die hartgebrannten nur feine Risse, während die Klinker unverändert geblieben waren.

Ein wesentlicher Gehalt des Ziegelthones an kohlen saurem Kalk in Stückchen oder groben Körnern ist schädlich. Nach Seger werden selbst Thone mit 30 P. kohlen saurem Kalk verwendet; doch zeigen diese stark kalkhaltigen Thone, namentlich nach schwachem Brande, eine grosse Neigung zum Verwittern. Hieraus erklärt sich auch, weshalb für Dachziegel die rothbrennenden, von kohlen saurem Kalk freien oder doch daran sehr armen Thone vorzugsweise Verwendung finden, während die kalkreichen, meist gelbbrennenden Thone sich hierzu gewöhnlich als völlig untauglich erweisen. Zwar haben kalkreiche Thone die schätzenswerthe Eigenschaft, dass sie sich leichter verarbeiten lassen; da sie aber im Feuer nicht nur Wasser, sondern auch Kohlensäure verlieren, so geben sie bei geringer Schwindung einen porösen Stein. Die Thone stehen nicht im Feuer, d. h. die Temperatur, bei welcher eine Erweichung ein Schliessen der Poren und Bildung einer porzellanartigen, dichten Masse entsteht, und diejenige, bei welcher eine völlige Verflüssigung zu einer Schlacke erfolgt, liegen nahe bei einander, so dass im Allgemeinen eine grössere Uebung als bei anderen weniger schnell erweichenden Ziegeln dazu gehört, um „Schmolz“ zu vermeiden und gerade vollkantige Klinker zu erzeugen. Dieser Umstand erschwert die Fabrikation wetterfester Ziegel aus kalkreichen Thonen; man ist deswegen vielfach gezwungen, um richtiger Formate einhalten zu können, bei Temperaturen stehen zu bleiben, welche den Steinen zwar die gewünschte gelbe Farbe ertheilen, wodurch die Versinterung des Kalkgehaltes mit den übrigen Bestandtheilen angezeigt wird, denselben aber noch ihren erdigen, staubigen

assersaugenden Bruch zu lassen. Derartige Fabrikate, vielfach fälschlich „Verblendanker“ genannt, bilden die Hauptmenge des in Norddeutschland zur sog. Façadenverblendung benutzten hellfarbigen Ziegelmateriale, wiewohl die grosse Porosität desselben es gerade für diesen Zweck sehr wenig geeignet macht. Soll aus solchen Thonen ein wirklich wetterfester Stein hergestellt werden, so darf der Gehalt an kohlensaurem Kalk 10 bis 15 Proc. nicht wohl überschreiten.

Färbungen beim Brennen. Wichtig ist oft die Eigenschaft des Calciumcarbonates, den gewöhnlichen eisenhaltigen Ziegelthon gelb oder grüngelb zu färben. Während sich die reine Thonsubstanz weiss brennt, wird sie durch Eisenoxyd ziegelroth gefärbt, und zwar um so dunkler, je höher die angewendete Temperatur ist. Wird die Hitze noch weiter gesteigert, so wird die Färbung grünlich, schliesslich schwarz. Nach Versuchen von Seger (J. 1891) zeigt Thon nach dem Brennen folgende Färbungen:

Eisenoxydgehalt	Färbung
10 Proc.	dunkelroth
8,5	roth
5,5	hellroth
4,2	gelb
2,7	hellgelb
1,3	fast weiss
0,8	weiss

enthält der eisenhaltige Thon aber zugleich kohlensaures Calcium, so wird er bei schwachem Brande ebenfalls roth, bei beginnender Sinterung aber fleischroth, weisslich dunkelgelb, durch Bildung eines gelblichen basischen Silicates von Kalk und Eisenoxyd; bei vollständiger Verglasung tritt auch hier grüne bis schwarze Färbung ein. Diese Gelbfärbung tritt in deutlicher Weise noch ein, wenn der Thon auf je 1 Proc. Thon enthaltendes Eisenoxyd wenigstens 3 bis 3,5 Proc. kohlensauren Kalk enthält. Die Gelbfärbung tritt bei um so niedrigerer Brenntemperatur ein und ist um so heller, je mehr der Gehalt an kohlensaurem Kalk dieses Minimum übersteigt, entsteht erst bei um so höherer Temperatur und ist um so dunkler, ins Geldrothe oder Gelbbraune gehend, je mehr sich derselbe dem angegebenen Verhältnisse nähert. Ist der Kalkgehalt ein geringerer, so vermag er zwar die rothe Färbung des Thones abzuändern, gelingt jedoch nicht, reine gelbe Färbung aus dem Brande hervorgehen zu lassen, es entstehen die unentschiedenen, wenig beliebten Zwischenfarben, welche die meisten ordinären Ziegelfabrikate zeigen, und welche für die Zwecke des sog. Rohbaues als unbrauchbar sind.

Ausblühungen. Nicht selten zeigen Ziegelsteine nach einiger Zeit weissliche, gelbe, grüne, selbst schwarze Ausschlüge. Die weissen Anflüge bestehen, namentlich bei schwachem Brande, aus den Sulfaten von Magnesium, Calcium und Natrium, aus Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat, welche schon im Thon enthalten, oder auch durch das Wasser, den angewendeten Kalkmörtel oder Cement zugeführt sind. (L. J. 1894, 763.)

Grüne Ausschlüge auf hellfarbigen Steinen an feuchten Stellen bestehen meist aus Algenanwuchsen, oder sie sind bedingt durch einen Gehalt des Thones an Chrom. Verblendsteine aus feinkohlenthon aus der Nähe von Wittenberg zeigten nach Seger theils über ganze Flächen ausdehnend, theils nur auf Flecken, vornehmlich an Ecken und Kanten, nachdem sie einige Zeit den Einflüssen der Witterung ausgesetzt waren, sehr intensive goldgelbe, unter der Loupe schwarzliche Sandanhäufungen zu erkennende Ueberzüge, welche stellenweise in ein lebhaftes Grün bis Grasgrün übergingen. Einige derartig gefärbte Steine enthielten 0,16 Proc. in Wasser lösliche Salze bestehend aus:

Kali	19,82 Proc.
Natron	3,17
Kalk	3,24
Magnesia	3,34
Thonerde und Eisenoxyd	0,77
Vanadinsäure	29,43
Molybdänsäure	1,12
Schwefelsäure	15,70
Kieselsäure	2,07
Chlor	2,63
Wasser	18,25
Unlösliches	0,46

Diese gefärbten Ausschlüge bestanden somit im Wesentlichen aus vanadinsaurem Kalium, der gelbe Farbe durch Molybdänsäure theilweise in Grün und Blau verwandelt war. Reducirende Verbrennungsgase und hohe Temperaturen machen diese Vanadinverbindungen unlöslich und damit unschädlich.

Schwarze Flecken bestehen meist aus Pilzen, die sich nur da ansetzen, wo der Marmorstein Auswitterungen von kohlsaurem und schwefelsaurem Calcium zeigt.

Ausser der Zusammensetzung des Thones und der Brenntemperatur ist auch die Beschaffenheit der Rauchgase von Einfluss, namentlich auf die Farbe der Ziegel. Seger (J. 1873) hat bereits gezeigt, dass die dunkelrothe Färbung der Oberfläche gelber Steine durch die Aufnahme von Schwefelsäure bedingt wird, welche aus dem Schwefel des Brennmaterials entsteht. Das aus den Feuergasen der Porzellanöfen der Berliner Porzellanmanufaktur niedergeschlagene Wasser enthielt z. B.

Bestandtheile in 1 l Wasser	Gutbrand im		Verglühbrand in	
	Holzofen	Gasofen	Gasofen	
	4. Mai	16. Mai	10. Mai	11. Mai
	mg	mg	mg	mg
Chlorwasserstoff	39	114	174	138
Schwefelsäure	153	384	318	408
Phosphorsäure	73	—	—	—
Eisenoxyd und Thonerde	8	17	22	—
Kalk	11	39	62	—
Magnesia	8	18	20	—
Kali	38	37	96	—
Natron		106		—
Chlorammonium	—	47	128	—

Bei hoher Temperatur und unter Einwirkung reducirender Gase wird die Schwefelsäure wieder ausgetrieben, und die normale Färbung wieder hergestellt. (J. 1878, 60) Ein rothgeflammter gelber Ziegelstein zeigte im Innern eine gleichmässige gelbe Farbe, war aber an denjenigen Stellen der Oberfläche, die dem Anschein nach hauptsächlich von den Feuergasen getroffen waren, dunkelroth gefärbt. Die Rothfärbung war bis zu einer Dicke von höchstens 2 bis 3 mm in die Masse eingedrungen. Die Analyse des roth gefärbten und des gelben Theiles ergab:

	Rother Theil	Gelber Theil
Kieselsäure	53,96 Proc.	57,55 Proc.
Thonerde	10,29	11,98
Eisenoxyd	6,25	10,05
Magnesia	1,76	1,51
Kalk	16,70	17,85
Schwefelsäure	11,10	0,88

Einige Rothfärbungen scheinen von flüchtigen Eisenverbindungen herzurühren. Weilen bilden sich durch Einwirkung der Schwefligsäure des Brennstoffes, die dann schon in Schwefelsäure übergeht, auf die Ziegel wasserlösliche Sulfate von Magnesium, Calcium u. dgl., die Veranlassung zu Ausblühungen geben, wenn sie nicht im weiteren Verlaufe des Brennprocesses durch hinreichende Hitze wieder zersetzt werden. (Vgl. 1890, 759.) Ferner werden gelbbrennende, Eisen und Kalk haltige Thone bei vorwiegendem Gehalt der Feuergase an überschüssigem Sauerstoff bei Dunkelrothglut ummutzigroth, dann fleischroth und bei starker Rothglut gelb mit einem Stich ins Braune. Reducirende Gase (Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd) bewirken Schwärzung, welche bei Luftzutritt wieder in die für das Glühen in der Luft charakteristischen Farben zurückkehrt. Nach einer vorhergegangenen Reduction sind die durch die Wirkung von Sauerstoff wieder hervortretenden Farben jedoch heller, ins Weissliche oder Gelbgrüne gehend, als ohne eine solche. Eine zeitweilig reducirende Flamme im Ofen trägt demnach wesentlich dazu bei, die helle Farbe der kalkhaltigen Thone zu entwickeln. Kalkfreie, eisenhaltige Thone brennen sich bei überschüssigem Sauerstoff am roth, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist. Reducirende Gase ändern diese rothe Farbe, durch Reduction des Eisenoxydes in Eisenoxydul und metallisches Eisen in Sammetschwarz über. Werden diese schwarzen Steine an der Luft geätzt, so geht die rothe Farbe zurück, doch nicht so schön als bei ausschliesslich oxydender Flamme, so dass hier zur Entwicklung reiner Farben die Einwirkung reducirender Gase vermieden werden muss. — Weiss- oder gelbbrennende, kalkfreie und eisenarme Thone erhalten durch reducirende Gase ebenfalls schwärzliche Färbung. Bei überschüssigem Sauerstoff weissbrennende, eisenarme Thone werden durch reducirende Gase hellgrau, durch Glühen bei Luftzutritt wieder weiss. (Vgl. J. 1888, 797; 1890, 760.)

Feuerfestigkeit. Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Thones auf sein Verhalten in höheren Temperaturen haben namentlich *Bischof* und *Seger* umfassende Versuche angestellt. *Bischof* hebt hervor, dass das Schmelzen der Thone aus der Bildung von Doppelsilicaten und Thonerdesilicat einerseits und einer kieselsauren Base andererseits besteht, die entweder Magnesia, Kalk oder Eisen, Kali oder Natron enthalten kann. Reines Thonerdesilicat ist in unseren gewöhnlichen Feuerungen schon schwer schmelzbar; es ist um so schwerer schmelzbar, je mehr Thonerde es enthält. Kommt zu einer der genannten Basen, so nimmt mit deren Menge die Schmelzbarkeit stetig zu und zwar um so stärker, je mehr (bis zu einem gewissen Grade) gleichzeitig der Kieselsäuregehalt wächst. Berechnet man aus der Gesamtanalyse eines Thones, wie viel Thonerde auf 1 Aeq. Flussmittel (Flussmittelverhältniss) und wie viel Kieselsäure auf 1 Aeq. Thonerde kommt (Kieselsäureverhältniss), so ist der durch Division des grösseren Kieselsäurewerthes in den Flussmittelwerth erhaltene Quotient der Feuerfestigkeit proportional¹⁾. *Seger* führt dagegen aus, dass, wenn es überhaupt möglich wäre, aus der chemischen Zusammensetzung eines Thones Schlüsse auf die Schmelzbarkeit desselben zu ziehen, diese nur dann zutreffen können, wenn derselbe sich in einem solchen Zustande befindet, dass man ihn als eine chemisch homogene Masse

1) Für den Zettlitzer Kaolin ergibt sich z. B. für 1 Flussmittel 12,82 Thonerde, 17,30 Kieselsäure und auf 1 Thonerde 1,35 Kieselsäure, als pyrometrische Formel daher $12,82 (\text{Al}_2\text{O}_3, 1,35 \text{SiO}_2) + \text{RO}$ und als Feuerfestigkeitsquotienten $(F. Q.) = 12,82 : 1,35 = 9,49$. Wird diese Zahl durch den echten Bruch, so rechnet *Bischof* die Thone nicht mehr zu den feuerfesten; er bildet dann aus den Zahlen einen anderen Quotienten, indem er das Thonerdeverhältniss multiplicirt. Das so erhaltene Product, mit dessen Grösse die Schmelzbarkeit wachsen, mit dessen Verminderung die Schmelzbarkeit abnehmen soll, braucht er für die nicht feuerfesten Thone und nennt es den Schmelzbarkeitsquotienten (S. Q.).

ansehen kann, wenn er also völlig geflossen ist. Die chemische Analyse wird aber um so weniger einen sichern Maassstab für die Beurtheilung abgeben können, wenn weniger Substanz des Thones sich wirklich verflüssigt hat, je weiter die Zusammensetzung dieses Theiles demnach von der Zusammensetzung des Thones als Ganzes abweicht.

Es ist offenbar schwer, die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und der Schmelzbarkeit der Thone wissenschaftlich festzusteilen, weil manche Umstände, welche die Schmelzbarkeit beeinflussen, nach ihrem Wirkungswerthe unbekannt sind (z. B. der Einfluss der physikalischen Zustände, die Art der Flussmittel, ob sie aus Kali, Natron, Kalk, Eisenoxydul und welchem gegenseitigen Verhältniss zu einander bestehen) und deshalb unberücksichtigt bleiben müssen. Es folgt daraus, dass die Schmelzbarkeit theoretisch immer nur sehr annäherungsweise wird festgestellt werden können, um so mehr, als ein Schmelzpunkt der Thone sich überhaupt nicht mit Sicherheit als solcher feststellen lässt.

Bei den Kaolinen ist die Thonsubstanz sowohl ihrer Menge, als ihrer hohen Feuerbeständigkeit nach derjenige Stoff, welcher bestimmt ist, die Form der daraus gefertigten Gegenstände zu erhalten, das feste Gerüst zu bilden, während die feldspathähnlichen Mineraltrümmer durch ihren verhältnissmässig niedrigen Schmelzpunkt in erster Linie die Verdichtung der Masse, die Schliessung der Porenräume herbeiführen. Das stets vorhandene feine Quarzpulver bewirkt, je nach Anwesenheit oder Abwesenheit des Feldspathes, bald eine Vermehrung der Flussmittelmenge, bald eine Erhöhung der Feuerbeständigkeit. Bei den weniger feuerfesten plastischen Thonen dagegen ist der Unterschied der Schmelzbarkeit zwischen Thonsubstanz und feldspathartigen Mineraltrümmern viel geringer. Der Einfluss des Feldspathes wird weniger augenfällig sein als bei den Kaolinen, und es wird auch in den niederen Temperaturen die schon früher erweichende Thonsubstanz in ihrem Einfluss auf die Verdichtung mehr hervortreten. Der Quarz dagegen wird hier noch viel weniger flussbildend auftreten als bei den Kaolinen, da bei der Mehrzahl derartiger Thone eine völlige, zur Formveränderung führende Erweichung der Thone schon unterhalb derjenigen Temperatur eintritt, bei welcher eine chemische Einwirkung des Feldspathes auf den Quarz beginnt. Der Quarz wird hier also um so mehr zur Erhöhung der Feuerbeständigkeit beitragen, um so niedriger im Ganzen genommen ein Thon der Feuerfestigkeitsscale steht. Bei den leichtschmelzbaren Ziegelthonen ist kaum ein Unterschied zwischen der Schmelzbarkeit der Thonsubstanz und den feldspathartigen Mineraltrümmern zu bemerken; unter Umständen werden diese sogar feuerfester sein als die Thonsubstanz. Hier ist namentlich der Quarz der die Form erhaltende Bestandtheil.

Bei den leichtest schmelzbaren Ziegelthonen geben die für die Thonsubstanz berechneten Zahlen jedoch keinen Anhalt mehr für die gegenseitige Stellung der Thone bezüglich ihrer Feuerfestigkeit. Bemerkenswerth ist jedoch, dass die Thonsubstanz derselben ihrer Schmelzbarkeit mit der der feldspathartigen Gesteintrümmer nahezu übereinstimmt, Thonsubstanz und Feldspathtrümmer somit nahezu gleichzeitig erweichen, das formerhaltende Gerüst daher dem Quarz gebildet wird. In dem Maasse, als dieser Quarzgehalt geringer wird, verlieren die Thone auch mehr ihre Eigenschaft der „Standbarkeit“ und Klinkerungsfähigkeit im Feuer (Vgl. J. 1889, 807.)

Zur sicheren Feststellung des Verhaltens der Thone in der Hitze müssen Proben desselben geglüht werden. Seger (J. 1888) empfiehlt hierfür den Deville'schen Ofen mit Koksfeuerung. Bequemer ist der Ofen mit Leuchtgasheizung.

Beim Versuchsofen der K. Porzellanmanufaktur umschliesst der aus feuerfesten Scharmottemasse hergestellte und mit Eisenblech bekleidete Mantel, welcher in Untertheil, Mitteltheil und den Deckel zerfällt, die Feuerbrücke, die auf einem trichterförmigen Einsatz sitzt. Dieser letztere ruht in einem ringförmigen Kanal, welcher auf der starken eisernen Bodenplatte des Eisengestells angebracht ist. Die Abdichtung der Theile untereinander und des Manteluntertheiles gegen die Bodenplatte geschieht durch Einstreuen von Sand oder Scharmottmehl in die dazu angebrachten Nuten (Fig. 574 und 575). Innerhalb der Feuerbrücke steht auf einem dreifussartigen Scharmotteuntersatz die cylindrisch gestaltete, mit abnehmbarem Deckel verschlossene Muffel. Um während des Brennens das Ofeninnere beobachten oder Materialien, die in der Muffel eingeschmolzen werden sollen, nachfüllen zu können, ist der Verschlussdeckel durchbohrt. Dieses Loch wird durch einen passenden Stöpsel verschlossen. — Die Heizung des Ofens geschieht durch 8 Bunsenbrenner, welche auf dem ringförmigen Ofenboden

Leitungsrohr sitzen und gleichmässig um den Mantel herum vertheilt sind. Das Gasleitungsrohr ist an dem Gestell in geeigneter Weise befestigt und kann mit den Brennern zusammen abgehoben werden, ohne dass der Ofen vollständig auseinandergenommen zu werden braucht. Die einzelnen Brenner sind mit Hahn, Regulirungs-

ase für die Luftzufuhr und ase ausgestattet. Die Regulirungshülsen tragen je einen Hahn, der mit einem um den Ofenmantel laufenden verschiebbaren Eisenring in Verbindung steht, durch dessen Rechts- oder Linksdrehung die Luftzufuhr zu den Brennern gemeinsam eingestellt oder geöffnet werden kann. Die Flammen der Brenner treten durch schlitzförmig verlaufende Löcher im Scharmotttemantel in das Ofeninnere, liegen an der Feuerbrücke vor, umspülen die Muffel des Brenngut und werden innerhalb desselben in dem

Fig. 574.

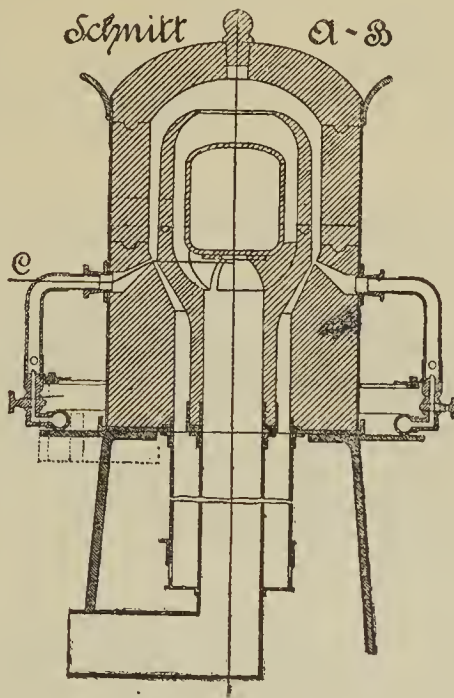
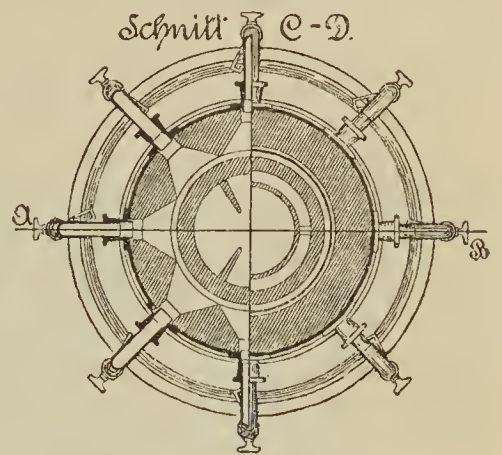


Fig. 575.



h unten gerichteten cylindrischen Rohr des trichterförmigen Bodens gesammelt und durch das sich anschliessende eiserne Abzugsrohr in den Schornstein geleitet. Die Dichtigkeit des Schornsteins wird durch einen Schieber eingestellt. Das Abzugsrohr ist von einem weiteren Eisenmantel umgeben, in dessen unterem Theile sich verstellbare Ausschnitte zur Regelung des für die Verbrennung erforderlichen Luftzutritts befinden. Die zwischen den beiden Eisenmänteln emporsteigende Luft wird durch die heissen, durch das innere Abzugsrohr abziehenden Verbrennungsgase vorgeheizt und gelangt durch in der eisernen Bodenplatte angebrachte Ausschnitte zwischen dem äusseren Scharmotttemantel und den trichterförmigen Einsatz zum Verbrennungsmantel. Dadurch, dass die zur Verbrennung nöthige Luft stark erhitzt zugeführt wird, ist es möglich, sehr hohe Hitzegrade in dem Ofen zu erreichen. Je nachdem diese Luftzuführungsöffnungen weiter oder enger gestellt und die Düsen an den Brennern geöffnet oder geschlossen sind, erhält man eine oxydirende oder reducirende Flamme. Vor der Betriebssetzung des Ofens ist in dem Kamin durch ein kleines Vorfeuer für den erforderlichen Zug Sorge zu tragen. — Beim Brennen von glasirten und unglasirten Porzellan-, Giebgut-, Scharmottestein-, Klinker- und Verblenderproben, sowie zum Einschmelzen von Gläsern, Farb- und Emailleflüssen aller Art leistet der Ofen gute Dienste (J. 1896).

Als Scale benutzte Bischof bisher eine Reihe von natürlich vorkommenden Thonen: den Saarländischen Thon von Saarau, den Zettlitzer Kaolin, die Thone von Stroud-Maiseroul, Mühlheim, Hainstadt, Oberkaufungen und Niederpleis. Dann das Niederschmelzen eines Stückchen Platin in einem Thone zu einer Kugel. Die Thone sind in der von Bischof verwendeten Beschaffenheit nicht geeignet zu haben. Das Platin hat aber, wie das Eisen, die Eigenschaft, unter Umständen aus den Feuergasen im glühenden Zustande Kohlenstoff aufzunehmen und dadurch seinen Schmelzpunkt zu verändern. Seger hat dagegen verschiedene Thonmischungen von ganz bestimmten Zusammensetzungen angegeben, welche, wie auch die Tetraëder zur Wärmemessung von der kgl. Porzellanmanufaktur in Berlin-Charlottenburg bezogen werden können und somit vorzuziehen sind¹⁾.

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg); 1888, 793; 1891, 773; 1898, 719.

Es ist beachtenswerth, dass nach Versuchen von Cramer (J. 1892 u. 1897) beim starken Glühen Quarz bez. Kieselsäure und die Flussmittel des Thones theilweise flüchtig sind. wurde beim Glühen von Kaolin ein Sublimat erhalten :

SiO ₂	59,6
Al ₂ O ₃	12,4
Fe ₂ O ₃	9,1
CaO	1,2
MgO	7,5
KNaO	9,95

Er meint, dass die Flussmittel den Schmelzpunkt gleichmässig herabdrücken, wenn äquivalente Mengen in Frage kommen.

Herstellung der Thonwaaren.

Geschichtliches. Es konnte den Menschen nicht lange verborgen bleiben, dass dem von Flüssen am Ufer abgelagerten Schlamm Fussspuren u. dgl. beim Trocknen erhalten blieben. Sie formten daher rohe Gefässe daraus und trockneten sie an der Sonne. Da diese aber durch Wasser wieder zusammenfielen, so war es ein grosser Fortschritt, als man durch irgend einen Zufall fand, dass diese unangenehme Eigenschaft durch Erhitzen verloren ging. Beim Brennen der Thongefässe konnte sich aber an den heissesten Stellen, wo die Stücke mit Asche in Berührung kamen, leicht ein Glasüberzug bilden, was zur Erfindung der Glasuren und des Glases Veranlassung gab.

Die ältesten Baudenkmäler aus Ziegelsteinen sind in Aegypten aufgefunden ; so war festgestellt, dass der aus Ziegeln hergestellte Belustempel die Höhe eines Stadiums (200 Ellen) gehabt hat, und dass er von einer 8 Meilen langen Mauer umgeben war. Das Alter dieser Bauwerke wird auf 12000 Jahre geschätzt. Auch einige Pyramiden wurden ganz aus Ziegeln hergestellt; eine solche von König Asychis erbaute trägt eine Steintafel mit folgender Inschrift: „Halte mich nicht gering im Vergleich mit den steinernen Pyramiden, denn ich rage vor ihnen ebenso hervor wie Zeus vor den Göttern. Denn mit der Stange in den Händen stehend, sammelten sie, was von Schlamm an der Stange hängen blieb, strichen Ziegel daraus und erbauten mich auf solche Weise.“ — Aus Nilschlamm fertigten die Aegypter ferner kugelförmige Ziegel zur Herstellung der ältesten bekannten Gewölbe, deren Alter bis 3000 Jahre v. Chr. hinaufreicht.

Massenhafter noch wurden gebrannte Steine in Babylon verwendet. „Wohlan, lasset Ziegel streichen und brennen“ sprachen die Babylonier bei dem bekannten Thurmbau (1. Buch Moses, 11. Kap., 3. Vers). Nach Herodot (1. Buch, Kap. 178) war Babylon mit einem Graben und einer Mauer von 50 Ellen Breite und 200 Ellen Höhe umgeben. „Während sie den Graben gruben, fertigten sie zugleich Ziegel aus der Erde, die aus den Gruben geworfen ward, und nachdem sie eine hinreichende Zahl von Ziegeln gestrichen hatten, brannten sie dieselben in Oefen.“ Die Herstellung von Backsteinen hatte demnach hier bereits 3000 v. Chr., wie man aus den schönen, lebhaft gefärbten Glasur der in den Ruinen Babylons gefundenen Ziegel schliessen kann, eine solche Vollkommenheit erreicht, dass die Erfindung der Ziegelbrennerei noch viel älter sein muss, als die Gründung der Stadt. Auch in China, Japan und Hinterindien sind Ziegelsteine seit undenklichen Zeiten in Gebrauch.

Griechen und Römer verwendeten allgemein Ziegelsteine; Vitruv (2. Buch, 3. Kapitel) bespricht ausführlich getrocknete Lehmsteine (*lateres*) und gebrannte Ziegelsteine (*testae*). Von Rom aus verbreitete sich der Backsteinbau über Italien, Gallien, Britannien, Spanien und Deutschland. Das älteste römische Backsteinmauerwerk in Deutschland ist am Dom zu Trier; die dort verwendeten Ziegel scheinen aus der Zeit des Augustus zu stammen. Allgemeiner wurde in Deutschland die Herstellung und Verwendung der Ziegelsteine aber erst im 12. Jahrhundert. Von der Hansa wurden Ziegelsteinbauten ausgeführt in Antwerpen, Bergen, Petersburg, und der deutsche Ritterorden begann im J. 1276 das Schloss von Marienburg zu bauen. Aber selbst im 17. Jahrhundert war die Ziegelfabrikation in Deutschland noch mangelhaft, erst der neueren Zeit war es vorbehalten, nicht nur den mechanischen Theil derselben sehr zu vervollkommen, sondern auch die Anfänge einer wissenschaftlichen Grundlage zur Beurtheilung des Thones und des Brennprocesses zu schaffen.

Die Kenntniss der Töpferglasur muss ebenfalls sehr alt sein, denn schon Jesus Sirach sagt (Kap. 39, Vers 34): „Ein Töpfer muss bei seiner Arbeit sein, die Scheibe mit seinen Füessen umtreiben und immer mit Sorgen sein Werk machen und hat sein gewiss Tagewerk; er muss seinen Armen aus dem Thone sein Gefäss formiren und sich zu seinen Füessen müde bücken, er muss denken, wie er es fein glasire“ u. s. w. Wie so mancher andere Industriezweig, sch

Das Töpfergewerbe zuerst von den Aegyptern ausgeübt und von diesen auf die Israeliten übergegangen zu sein. Zur Zeit des Moses stand das Töpfergewerbe in hohem Ansehen. In Europa zeichneten sich die Etrusker durch Kunstfertigkeit und verschiedene Farben ihrer Töpferarbeit aus; zur Zeit des Plinius waren besonders die Städte Tralles in Lydien, Erythrea in Asien, Adria in Oberitalien, Rhegium und Cumä in Unteritalien ihrer Töpferwaaren wegen berühmt. Bei den Griechen bildete die Töpferei bereits ein ansehnliches Gewerbe, besonders zu Athen, Corinth, Aegina und auf Samos; in ersterer Stadt war ein besonderes Viertel, Kerameikos, welchem hauptsächlich die Werkstätten und Verkaufsorte der Töpfer sich befanden. Die ersten glasierten Thonwaaren waren mit kieselsaurem Alkali glasiert, erst im 12. oder 13. Jahrhundert tritt die Bleiglasur, von einem Töpfer in Schelstadt im J. 1283 erfunden, auf. Bis gegen das 14. Jahrhundert verwendete man in Europa nur plastischen Thon zu irdenen Gegenständen, deren Masse immer mehr oder weniger gefärbt war; die durchsichtige Bleiglasur, womit diese Waaren überzogen, verdeckte die unangenehme Farbe der Geschirre nicht. Der Zusatz von Zinnoxid, welcher die Glasur weiss und undurchsichtig machte und sie in Email überführte, war daher ein grosser Fortschritt in der Thonwaarenfabrikation. Die weisse Emailschrift verdeckte die darunter liegende röthliche Masse des gebrannten Thones und erhöhte die Schönheit des daraus gefertigten Gegenstandes. Den Arabern und den Mauren Spaniens gebührt die Ehre der Entdeckung dieser wichtigen Verbesserung. Das emailirte Thongeschirr verbreitete sich nach Italien und nahm nach und nach durch verbesserte Darstellungsart und besseres Material, namentlich durch die Bemühungen von Lucca della Robbia in Florenz (gegen 1430) und Massaccio Fontana zu Pesaro (gegen 1540), den Entdecker der unter dem Namen Majolica bekannten Geschirre, an Schönheit zu. Fast zu der nämlichen Zeit tritt auch in Nürnberg das emailirte Thongeschirr auf. Auf welcher hohen Stufe überhaupt im 15. Jahrhundert die Töpferei in Deutschland stand, zeigen die kunstvoll gearbeiteten Wein- und Bierkrüge mit plastischen Zierden und zum Theil mit farbiger Glasur, die beim Ausgange des Mittelalters in Frankreich und am Niederrhein überall hin verbreitet waren.

In Deutschland stellte Böttcher zuerst 1704 das braune Jaspisporzellan und 1710 das weisse oder harte Porzellan her, in demselben Jahre wurde die Meissener Porzellanfabrik, die erste in Europa gegründet; in Frankreich stellte man fast zu gleicher Zeit das Frittenporzellan dar. Mit Anfang des 19. Jahrhunderts ging auch Sèvres zur harten Masse über. Die Fabrikation der Thonwaaren in England nahm erst dann seinen Aufschwung, als gegen das Jahr 1725 Astbury den Zusatz von gepulvertem Feuerstein zur Thonmasse, die vorher nur aus plastischem Thon hergestellt wurde, einführte, und wenige Jahre nachher Wedgwood (1730 bis 1795) die Porzellanindustrie verbesserte.

Die Behauptung der Chinesen, dass sie die Erfindung des Porzellans bereits vor 3000 Jahren gemacht hätten, ist nicht richtig; vielmehr tritt dasselbe unter dem Namen Yao erst im 17. Jahrhundert auf. Erst 100 Jahre später lernten sie die Anwendung des Blau unter der Glasur kennen. Dieser Fortschritt erschien alsdann aber so wichtig, dass das so verzierte Porzellan für den ausschliesslichen Gebrauch des Königs zurückgehalten wurde. Niemand hatte das Recht, derlei Porzellangegegenstände zu erwerben, ja nicht einmal sie anzusehen! Im 13. Jahrhundert fing man an, die Porzellangefässe mit farbigem Grunde in Türkis, Gelb, Violett, ja sogar in Malereien zu bedecken. Unter dem Kaiser Tsching-hoa (1465 bis 1488) entdeckte man ein Verfahren, glasierte Porzellangegegenstände mit farbigen Verzierungen zu versehen, oft prachtvolle Malereien mit vorwiegendem Grün. In der 5. Periode (1723 bis 1726) kommt dann Purpur auf u. dgl. dazu; doch beginnt bereits gegen Ende dieser Periode der Verfall der keramischen Kunst Chinas. Immer aber ist das Material zu dem chinesischen Porzellan ausgezeichnet, während die Japaner sie in der Decoration ihrer Thongefässe und Fayencen weit überflügelt haben. Die prachtvolle Vasen liefert namentlich Satsuma.

Eintheilung der Thonwaaren. Nach der Beschaffenheit der gebrannten Masse (des Scherbens), unterscheidet man dichte und poröse Thonwaaren. Die dichten sind so stark erhitzt worden, dass ihre Masse halbverglast erscheint; sie sind bei Bruche glasartig, durchscheinend, undurchdringlich für Wasser und geben am Stahle keinen Klang. Die poröse Thonwaare ist in der Masse nicht verglast und daher locker; ihr Bruch ist erdig, ihre Masse zerreiblich, lässt in nicht glasiertem Zustande Wasser durchsickern und klebt an der Zunge. Die gebrannte Masse bleibt entweder rau oder sie ist mit einer glasartigen Masse, Glasur, überzogen. Darnach kann man die Thonwaaren theilen in:

I. Dichte Thonwaaren. A. Porzellan. Nach Wagner (J. 1882) besteht das Porzellan aus einem thonerdefreien Glas, den Silicaten Al_2O_3 , 2SiO_2 und Al_2O_3 , 3SiO_2 nebst überschüssiger Kieselsäure. Man unterscheidet folgende 3 Hauptgruppen:

1. Hartporzellan, welches auf Böttcher's Erfindung direct aufgebaut ist und (weil auch nach Proc. schwankend) etwa 80 bis 75 Proc. Kaolinerde, 20 bis 25 Proc. Feldspath in der Masse enthält und mit einer aus Kaolin, Quarz, auch z. Th. Feldspath und Kalk bestehenden Glasur überzogen wird. Dieser Gruppe gehören die älteren Porzellane von Meissen, Berlin und Sèvres. Sèvres allerdings mit der Beschränkung, dass man dort als Glasur den natürlich vorkommenden Pegmatit von St. Yrieux anwendet. Diese Gruppe verlangt den höchsten Feuergrad im Gutbrand, gibt sich als ein weisses, mässig durchscheinendes Porzellan von höchster Widerstandsfähigkeit sowohl gegen Schlag und Stoss, als gegen Temperaturwechsel oder der Einwirkung starker Säuren und Alkalien.

2. Quarzporzellane, das sind Porzellane, in denen etwa 20 Proc. des Kaolins durch Quarz in der Masse ersetzt sind und eine Glasur erhalten, die aus wechselnden Mengen von Feldspath, Kalkscherben und Quarz besteht. Die Quarzporzellane sind meist stark durchscheinend mit schon etwas glasigem Bruch; sie besitzen eine geringere Schwindung und brauchen einen niedrigeren Feuergrad im Gutbrand, als die der ersten Gruppe. Man spart an Brennstoff und hat überhaupt eine leichtere Fabrikation; doch sind die Porzellane weniger widerstandsfähig und leichter zerstörbar, als die unter 1. aufgeführten. Diese Gruppe wird jetzt in den besseren privaten Porzellanfabriken Frankreichs, namentlich in Limoges, ferner in Oesterreich und besonders Nordböhmen, in neuerer Zeit auch in Deutschland hergestellt.

3. Die sog. Weichporzellane, welche weitere 20 bis 25 Proc. Thonsubstanz durch Flussmittel, wie Quarz und Feldspath, ersetzen, wohin das Seger-Porzellan, die *pâte nouvelle*, das chinesische und japanesische Porzellan zu rechnen ist; auch gehören dahin einige gleichwerthigere Porzellane aus deutschen Fabriken. Bei den Weichporzellanen war man in der Lage, die Scharffeuerfarben des Steingutes benutzen zu können, namentlich das sog. Pinkrot, eine durch geringe Mengen von Chromsäure gefärbte Verbindung von Zinnoxid und Kalk, sowie die Oxyde des in der chinesischen Keramik stark angewendeten Kupfers. Die beabsichtigte Schaffung der kupferrothen Porzellane, welche schon (wenn auch erfolglos) von den ältesten Keramikern auf Hartporzellan versucht worden ist, rief wohl in erster Linie das Bedürfniss nach einer flüssigen Masse und Glasur hervor, nachdem die Untersuchung der Chinaporzellane ihren geringen Thonerdegehalt ergeben hatte.

B. Steinzeug. Masse dicht, klingend, feinkörnig, nur an Kanten oder kaum durchscheinend, weiss oder gefärbt. Feines weisses Steinzeug ist nur durch die mangelnde Durchscheinheit äusserlich von dem Porzellan unterschieden.

II. Thonwaaren mit porösen Scherben. A. Feine Fayence mit durchsichtiger Glasur. Masse erdig, an der Zunge hängend, undurchsichtig, etwas klingend, durchsichtiger, bleischer, auch Borax, Feldspath u. s. w. enthaltender Glasur.

B. Fayence mit undurchsichtiger Emailglasur (auch Steingut genannt). Masse aus Töpferthon oder Thonmergel, mit undurchsichtiger weisser oder gefärbter zinnhaltiger Glasur (Email). Hierher gehören die Majoliken und emailirten Fayencen des Mittelalters, Delfter Waare u. s. w.

C. Gemeine Töpferwaare. Masse gewöhnlicher Töpferthon oder Thonmergel, stets röthlich gefärbt, weich und porös.

D. Ziegel, Terracotten, Backsteine, feuerfeste Steine (Tiegel, Röhren, Krüge u. s. w.). Masse erdig, immer gefärbt (brennt sich nicht weiss), porös, leichtflüssig, wenig klingend und undurchsichtig. Glasur nur ausnahmsweise.

Hartig (J. 1888) bezeichnet mit:

A) Irdenwaare, jedes unglasirte, nicht lackirte, undichte Erzeugniss aus farbiggebranntem Thon;

B) Lackwaare, jede unglasirte, lackirte, im Scherben undichte farbiggebrannte Thonwaare;

C) Verglühgut, jedes unglasirte, undichte Erzeugniss von weissgebranntem Thon;

D) Schmelzwaare, jede glasirte Thonwaare von farbiggebranntem undichten Scherben;

E) Steingut, jede glasirte Thonwaare von weissgebranntem undichten Scherben;

F) Klinkerwaare, jedes unglasirte dichte Erzeugniss aus farbiggebranntem Thon;

G) Steinzeug, jede glasirte Thonwaare von farbigdichtem Scherben;

H) Biscuit-Porzellan, jedes unglasirte dichte Erzeugniss aus weissgebranntem Thon;

I) Glasur-Porzellan, jede glasirte Thonwaare von dichtem weissen Scherben.

I. Porzellan. Das echte Porzellan ist zusammengesetzt aus einem Gemenge von Kaolin mit Feldspath als Flussmittel, welchem bisweilen Quarz, Kreide oder Gyps zugesetzt werden.

Herstellung meist denselben Satz wie zu Krystallglas an; so wie aber der Satz geschmolzen ist, wird das Glas ausgeschöpft und abgeschreckt. Ist dann ein neuer Posten eingeschmolzen, so wird das kalte abgeschreckte Glas darauf abgegeben, dadurch die Masse abgekühlt und das abgeschmolzene Glas bei möglichst geringer Hitze verarbeitet. Die unaufgelösten Theilchen Glasmasse, welche die Trübung bewirken, dürfen nur mikroskopisch und weder deutlich unterscheidbare Körner noch Bläschen sein.

Alabastergläser schüren leicht aus, wenn man nicht beste, höchstprocentige Potasche nimmt; auch ist es nöthig, die Gemenge in einen Ofen, in welchem zugleich auch andere Glasarten abgeschmolzen werden, mehrere Stunden später einzulegen, da sie sich sonst ausschüren würden. Ein öfteres Anwärmen des Glasstückes vermehrt die Opacität, da dieselbe wesentlich Entglasungsprocess ist. Praktische Glassätze sind:

1. Alabasterglas.

Quarzsand von Hohenbocka	100 k
Potasche (95proc.)	40
Borax	5
Federweiss	5
Alabasterbrocken nach Vorrath.	

2. Alabasterglas.

Quarzsand von Hohenbocka	100 k
Potasche (95proc.)	43
Kaliumsalpeter	4,5
Geglühter Guano	5,7
Alabasterbrocken nach Vorrath.	

Durch Zusatz färbender Metalloxyde erhält man verschiedenartig gefärbte Reisgläser, die grünschlichsten sind: Türkis durch Zusatz von 720 g rein. Kupferoxyd in einem Alabastermenge. Chrysopras durch Zusatz von 480 g rein. Kupferoxyd und 720 g lichtgelbem Kupferoxyd-Natron. Beryll durch Zusatz von 720 g rein. Kupferoxyd und 280 g lichtgelbem Kupferoxyd-Natron (J. 1897, 710). — Ein starker Zusatz von Knochenasche, geglühtem Guano u. dgl. gibt die sog. Beingläser, die weissen als Milchglas bekannt, die mit geringen Mengen Metalloxyden gefärbten als Aurora, Isabell, Cölest, Seladon, Rehgrau, Bismarckgrün, Neugrau o. dgl. Glassätze für Milchglas sind:

Reinster Quarzsand	100 k
Potasche (95proc.)	40
Geglühter Guano	25
Kaliumsalpeter	4,5
Milchglasbrocken nach Vorrath.	

Reinster Quarzsand	100 k
Potasche (95proc.)	35
Knochenasche	27
Borax	5
Mennige	5

Kryolithglas (Heissgussporzellan, *hot-cast-porcelain*) wird nach Williams erhalten durch Schmelzen eines Satzes von

67,19 Proc. Kieselsäure,
23,84 „ Kryolith und
8,97 „ Zinkoxyd.

Ein österreichisches Kryolithglas enthielt nach Weinreb (J. 1885):

Kieselsäure	78,00 Proc.
Thonerde	3,12
Eisenoxyd	Spur
Manganoxydul	Spur
Kalk	3,87
Natron	9,46
Kali	4,35
Fluor	3,77

Fischer empfiehlt folgende Spathglassätze als praktisch bewährt:

	I	II	III
Sand	100	100	100
Flussspath	20	20	20
Feldspath	36	34	80
Soda	16	20	20
Potasche	12	8	6
Salpeter	6	5	5
Mennige	6	5	5
Kryolith	—	6	—
Thonerdehydrat	—	—	8

Seiner Ansicht nach ist wesentlich für die Trübung des Glases nur das im Kryolith haltene Fluoraluminium, welches allein als Trübungsmittel des Kryoliths anzusehen ist. (J. 1889, 791; 1891, 757.)

Mousselinglas ist ein Tafelglas, welches durch einen undurchsichtigen Grund matten Weiss verziert ist. Dasselbe verdankt sein Matt einer aufgefritteten dünnen Schicht von bleihaltigem Krystallglas, oder es ist ein mit einer dünnen Emailschiicht überzogenes Glas. Die Mischung des belgischen Email ist z. B. 100 Th. Sand, 110 Th. Mennige, 110 Th. Kryolithglasbrocken, 35 Th. Borax (entwässert), 25 Th. Zinnasche.

Achatglas erhält man, indem man verschieden gefärbte Glasstücke mit einander bis zur Zähflüssigkeit erhitzt, wenig umrührt und sofort verarbeitet.

Eisglas (*verre craquelé*) zeigt auf der Oberfläche eine durch natürliche Sprünge herbeigebrachte Zerklüftung. Diese Sprünge werden durch Eintauchen des fertigen, noch glühenden Glasgegenstandes in kaltes Wasser erzeugt, durch Anwärmen unschädlich gemacht und durch Aufblasen des Gegenstandes geöffnet, so dass das Ganze das Aussehen einer im Aufthau begriffenen Eismasse hat. Zuweilen werden die zwischen den Klüften stehen gebliebenen Erhöhungen noch etwas rauh geschliffen.

Irisirendes Glas. Seit 1872 kommen Glassachen mit schöner in Regenbogenfarb schillernder Oberfläche vor. Solches irisirendes Glas wurde zuerst von Brianchon dadurch hergestellt, dass er die betreffenden Gegenstände (Briefbeschwerer, Wassergläser u. dgl.) einem goldhaltigen Wismuthoxydflusse in so dünner Schicht überzog, dass sie im durchfallenden Lichte fast unmerklich bleibt, im reflectirten Lichte aber die Regenbogenfarben zeigt. Weisskopf kann man durch Einwirkung der Dämpfe von Chloriden bei hoher Temperatur irisirendes Glas erhalten, für geschliffene Sachen verwendet man aber in österreichischen Hütten einen dünnen Goldüberzug (vgl. J. 1878, 575).

Glasincrustationen entstehen, wenn Reliefgegenstände aus schwachgebranntem glasirtem weissem Thon oder aus Specksteinmasse zwischen glühend auf einander gelegte Glasschichten eingeschlossen werden. Durch die eingeschlossene dünne Luftschicht erhält der Reliefgegenstand das Ansehen von mattem Silber. Hat der Glasüberzug eine passende gelbe Farbe, so erhält der Gegenstand das Ansehen von mattem Golde. Aehnlich ist das Atlasglas.

Filigranglas. Mit Faden- oder Petinetglas (Filigranglas) bezeichnet man Glasarbeiten, deren Körper neben einander hinlaufende oder scheinbar gewebeartig sich verzweigende, weisse oder farbige Fäden zeigen. Bei der Herstellung von Petinetglas taucht man Stücke von undurchsichtigem oder farbigem Glase in undurchsichtiges Glas und zieht dieselben so durch, als man sie zu der jedesmaligen Verwendung haben will. Das reticulirte Glas (Laticinglas) enthält aus kleinen Luftbläschen gebildete netzförmige Gewebe eingeschlossen.

Millefiori nennt man die mosaikartigen Glasarbeiten (Briefbeschwerer, Messerschneider, Stockknöpfe n. s. w.), bei denen die mannigfaltigsten farbigen Muster in eine Umhüllung von Krystallglas eingeschlossen sind. Die Herstellung des Millefioriglases beruht ebenso wie die des Petinetglases auf dem Umstande, dass ein Glasstab ohne Veränderung seiner runden eckigen Form im zähflüssigen Zustande bis zur Dicke eines Haares und noch feiner ausgezogen werden kann. Rollt man z. B. einen Glasstab von rother Farbe und taucht denselben so wiederholt nacheinander in weisses, blaues und grünes Glas, so wird der Stab auf dem Querschnitt einen rothen Kern mit einem weissen, blauen und grünen Ringe umgeben zeigen. Wird der runde Stab im erhitzten Zustande an den Seiten mit einem eisernen Instrumente regelmäßig eingedrückt, so wird er im Querschnitt einen Stern bilden, der eine rothe Scheibe mit farbigen Zickzacklinien umgeben enthält.

Glasperlen. Man unterscheidet massive oder geschmolzene, und hohle oder geblasene Perlen. Die erstern führen auch den Namen Venetianer Perlen, weil sie früher vorzugsweise in Venedig gefertigt wurden. Bei der Herstellung der kleinen Venetianer Perlen bedient man sich der in den Glashütten auf der Insel Murano bei Venedig verfertigten hohlen Glasstängelchen oder Glasröhrchen, die 1 cm etwa dick sind und deren Höhlung ungefähr den dritten oder vierten Theil ihrer Dicke weit ist. Diese Röhren bestehen theils aus weissem und gefärbtem Bein und theils aus mit Zinnoxid bereitetem Emailglas, welches durch Zusatz färbender Metallsalze mit allen möglichen Farben versehen werden kann (vgl. S. 718).

Um aus diesen Röhren Glasperlen herzustellen, werden die Röhren in kleine Stücke zerlegt. Man wirft die Glasstückchen in ein Gefäss, in welchem sich Kohlenpulver befindet und rührt sie darin um, damit ihre Höhlung mit Kohlenpulver sich anfüllt und dadurch das Schmelzen verhindert wird. Darauf bringt man sie in fast bis zum Glühen erhitzte weite eiserne Gefässe mit flachem Boden und rührt sie mit einem eisernen Spatel um, so dass die scharfen Kanten der Stückchen sich abrunden. Auf den meisten Hütten werden jetzt die Glasstücke in einem über dem Feuer befindlichen kaffeetrommelähnlichen Apparat abgerundet.

Hohle Perlen. Jaquin (1656) schuppte Weissfische ab und nannte die Mischung der Schuppen mit Wasser orientalische Perlenessenz (*Essence d'orient*). Die Perlen werden in Glasröhren von verschiedener Dicke geblasen. Das Ausbrechen der Oeffnungen bei den verschiedenen Sorten geschieht wechselweise mit den Röhren selbst, deren eine immer zu diesem Ende die bereits geformte Perle angeschmolzen wird. Dann wird ihre innere Fläche mit Perlenessenz überzogen. Es gehören mehr als 8000 Fische dazu, um 1 k Schuppen zu erhalten und es geben noch nicht ganz 120 g der Perlenessenz, so dass mithin 40 000 Fische zu 1 k dieser Essenz erforderlich sind. Um die Perlen auf ihrer Innenseite damit zu überziehen, saugt man die Essenz in die Perle und bewegt sie dabei nach allen Seiten.

Nach Heckert (Petersdorf) wird Perlmosaik mit gelochten Perlen dadurch hergestellt, man das Mosaik zunächst als Perlstickerei ausführt, diese mit der Vorderseite entweder mit Email auf die zu verzierenden Gegenstände aufklebt und sodann bei Anwendung von Email nach Erhärten desselben das Gewebe und die Fäden der Stickerei wegsengt, bei Anwendung Email durch Brennen die Perlen mittels des Emails ansmilzt und dabei das Gewebe und die Fäden der Stickerei verbrennt. Die so hergestellten Verzierungen sind sehr schön.

Glasätzen. Das Ätzen in Glas ist im J. 1670 von Schwankhardt (oder Schwanhardt) entdeckt worden. Nach Piil besteht der zweckmässigste Radirgrund aus einer Auflösung eines geschmolzenen Gemenges von Asphalt und Walrath in Terpentinöl (Strichgrund) oder eines Gemenges von 1 Th. Asphalt mit 1 Th. Colophonium und so viel Terpentinöl, bis die Masse eine syrupconsistenz erhält (Deckgrund). Die zu ätzende Glasplatte wird mit dem Aetzgrund überzogen, mit einem Wachsrande oder mit in Wachs getauchten Holzleisten umgeben, damit die flüssige Flusssäure aufgiessen kann, welche man so lange einwirken lässt, bis die feinsten Vertiefungen die hinreichende Tiefe erlangt haben. Die geätzte Platte wird gewaschen und durch Erwärmen und Behandeln mit Terpentinöl von dem Deckgrunde befreit.

Das Glasätzen zu decorativen Verzierungszwecken wird gleichfalls mit Fluorwasserstoffsäure ausgeführt. Nach dem Verfahren von Tessié du Motay erzeugt man die Säure am besten in einem Bade aus 250 g Fluorwasserstoff-Fluorkalium, 1 l Wasser und 250 g gewöhnlicher Salzsäure. — Zum Mattätzen und zum Mattschreiben auf Glas empfiehlt Kessler eine Mischung von Fluorammon, die zum Zeichnen von Flaschen, Cylindern, Röhren u. s. w. gute Dienste leistet (vgl. J. 1883, 605; 1884, 625; 1896, 691).

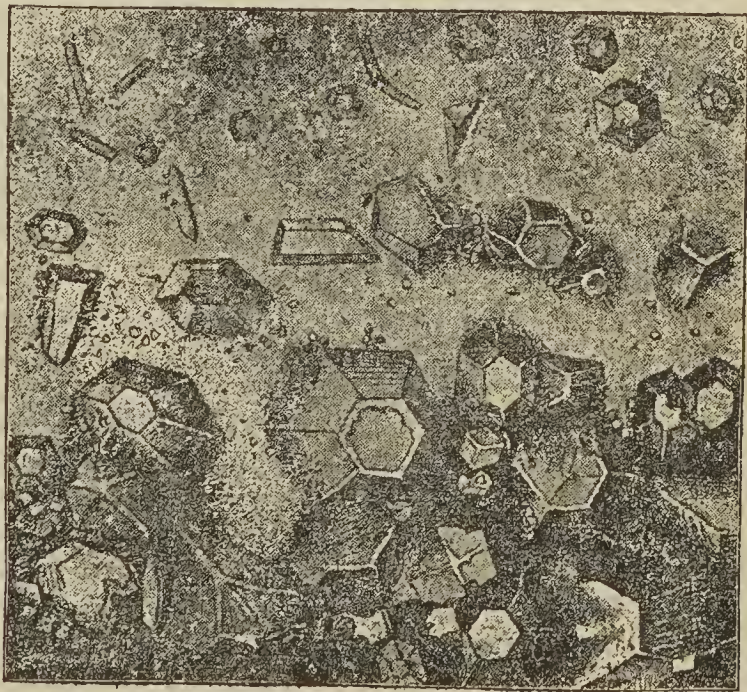
Zum Mattätzen des Glases werden nach Reinitzer (J. 1886, 533) durchweg Lösungen von Alkalifluoride verwendet. Damit das Matt in verschiedenen Tönen aufgeätzt wird, um verschiedene, z. B. Landschaften, herstellen zu können, ätzt man, um einen im durchfallenden Lichte am dunkelsten dunklen Ton zu erzielen, ein und dieselbe Stelle 2mal hintereinander matt. Bei mässiger Aetzung erhält man einen helleren Ton und für noch hellere Töne wird die einmal matte Fläche ein oder mehrere bis zu 9mal mit verdünnter wässriger Flusssäure klar geätzt.

Betrachtet man eine solche einmal geätzte Glastafel bei mässiger Vergrösserung unter dem Mikroskope, so erblickt man eine sehr gleichmässige Aneinanderreihung von Vertiefungen und Erhöhungen, welche Krystallgestalt haben. Am Rande der mattrierten Fläche werden diese Krystalle spärlicher, sind dafür aber besser ausgebildet, so dass man ihre Gestalt leicht erkennen kann. Fig. 573 stellt den Rand einer solchen Aetzung aus der Pester Anstalt bei 100maliger Vergrösserung dar. Die vorherrschenden Krystalle sind hexagonal und stimmen überein mit denen des Kieselfluornatriums.

Ausserdem beobachtet man aber auch längliche, gestreckte Krystalle, welche denen des Kieselfluorcalciums sehr ähnlich sind. Schon durch die Erscheinungen, welche das Heben und Senken der Mikroskopröhre hervorrufen, kann man sich leicht überzeugen, dass die eingetränkten Krystallfiguren erhaben sind.

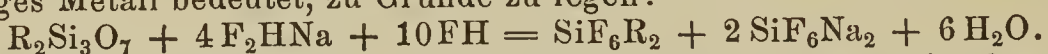
Noch sicherer kann man dies in der That nachweisen, dass man die matte Tafel mit einem feinen Nadelstich einreibt und dann mit Hollunder- oder Kork oberflächlich abreibt. Es zeigt sich dann unter dem Mikroskope sämtlich zwischen den Krystallfiguren liegende Stellen gefärbt, diese selbst aber ungefärbt. Daraus folgt, dass sich durch die Einwirkung

Fig. 573.

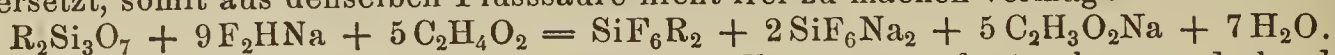


des Alkalifluorides und der freien Flusssäure auf das Glas Kieselfluornatrium und Kieselcalcium bilden, welche sich krystallinisch ausscheiden und als Aetzgrund wirken, während Zwischenräume durch die freie Flusssäure tief geätzt werden. Die Kieselsäure und das Calcium werden dabei dem Glase, das Natrium grösstentheils dem Aetzbade, kleineren Theiles eben dem Glase entnommen.

Ueber die Mischungsverhältnisse der Bäder kann man natürlich nur dann bestimmte Angaben machen, wenn Glas von gleicher Zusammensetzung zur Aetzung verwendet wird. Zwecke der Praxis genügt es aber, eine näherungsweise Formel des Glases, z. B. $R_2Si_3O_7$, R ein einwerthiges Metall bedeutet, zu Grunde zu legen:



Hieraus ist ersichtlich, dass zur völligen Ausnutzung des Fluornatriums eine beträchtliche Menge freier Flusssäure anwesend sein muss. Da diese Flusssäure leicht schädlich wirken könnte, ist es vortheilhafter, die Rolle der Neutralisation der Basen auf eine andere Säure zu übertragen. Hierzu eignet sich besonders die Essigsäure und zwar deshalb, weil sie die sauren Alkalifluoride nicht zersetzt, somit aus denselben Flusssäure nicht frei zu machen vermag:



Man sieht, dass bei diesem Verfahren niemals freie Flusssäure auftreten kann und obendrein die Löslichkeit des Kieselfluorides durch das entstandene Natriumacetat vermindert wird. Letzterer Gleichung ergibt sich als Verhältniss von Natriumfluorid zu Essigsäure 93 zu 500, annähernd 9:5. Nimmt man statt des sauren das neutrale Natriumfluorid, so erhält man ein Verhältniss 9:10. Auf Grund der zweiten Reaktionsgleichung würde man für ein Aetzbad folgende Zusammensetzung bekommen: 30 G.-Th. Flusssäure (50proc.), 17 Th. Natriumacetat, 9 Th. calcinirte oder 23,4 Th. krystallisirte Soda. Das Mattätzen mit gasförmiger Flusssäure liefert sehr ungleichmässige Mattirungen und ist deshalb zur Herstellung matter Flächen geeignet und höchstens zum Einätzen von Zeichnungen zu verwenden.

Sandstrahlmaschine. Tilghman bedient sich zum Bearbeiten von Glas einer Heftigkeit auf die Fläche des betreffenden Gegenstandes geschleuderten Sandstrahles (Sandstrahlgebläse). Demselben wird die Geschwindigkeit entweder durch bewegte Luft, oder durch einen Dampfstrahl ertheilt. Letzterer durchströmt eine Hülse, in deren Achse sich das Sandzuführungsrohr befindet. Durch die Gewalt des durchströmenden Dampfes wird der Sand auf die zu ätzende Fläche geschleudert. Während spröde Stoffe von dem so hervorgebrachten Sandstrahl angegriffen werden, setzen elastische oder zähe Körper der reibenden Gewalt des Sandes einen ungleich grösseren Widerstand entgegen. Es ist daher möglich, bei Anwendung von Schablonen aus Kautschuk u. s. w., den freigelassenen Stellen der Schablone entsprechende Figuren zu bilden.

Die Emaillirung des Eisens hat grosse Bedeutung gewonnen. Meist wird erst ein Grundemail genommen, welches den Zweck hat, das Eisen mit einer Glasdecke zu versehen, welche die Oxydation des Eisens während des Einbrennens verhindert und die vorhandene Oxydschicht auflöst. Auf dieses Grundemail lässt sich nun das definitive Email aufschmelzen, ohne Gefahr, dass die Farbe desselben durch aufgenommenes Eisenoxyd verunreinigt wird, und zugleich verhindert dasselbe die Berührung des zinnhaltigen Grundemails mit dem Eisen, demnach die Reduction des Zinnoxides. Das Grundemail erleichtert demnach die Herstellung fehlerfreier Emails und ist bei Anwendung des Zinnemails nicht zu umgehen, während zinnfreies Email, so z. B. knochenhaltiges, ohne Grundemail auf Eisen aufgeschmolzen werden kann. — Nach Versuchen von Petrik lässt sich die Zusammensetzung des Emails in folgender Weise abändern, dasselbe Fehler zeigt.

Wenn das Email vom Eisen abspringt, oder die dünnen Bleche sich gegen ein nicht amailirte Seite krümmen, d. h. wenn die Ausdehnung des Glases beim Erwärmen und demnach die Zusammenziehung beim Abkühlen desselben geringer ist als die des Eisens, so kann dieser Fehler des Emails beseitigt werden: 1. Durch Vermehrung der Kieselsäure bei gleichzeitiger Beibehaltung des Verhältnisses der übrigen Substanzen; das Glas wird schwerflüssiger. 2. Durch theilweise Ersetzung der Borsäure mit Kieselsäure; das Glas wird schwerflüssiger; 3. In bleihaltigen Gläsern durch theilweise Ersetzung des Bleioxydes mit den Alkalien oder den Oxyden der Erdmetalle; in zinnfreien Gläsern dagegen durch Erhöhung des Alkali- und des Erdmetallgehaltes.

sten der Kieselsäure. Die Alkalien machen das Glas leichtflüssiger, die Erdmetalle verflüssiger. 4. Durch theilweisen Ersatz der Erdmetalloxyde mit Alkalien; das Glas wird leichtflüssiger. 5. Durch theilweisen Ersatz der Borsäure mit Alkalien; alle Substanzen machen das Glas leichtflüssig. 6. Durch theilweisen Ersatz des Zinnoxides mit Knochenasche. — Die Menge des dem Glase zugesetzten Zinnoxides und Knochenasche dürfte am wenigsten abgeändert werden, da je nach der Qualität des zuzustellenden Emails ein bestimmter Gehalt derselben nothwendig ist.

Wenn das Email haarrissig wird, d. h. wenn die Ausdehnung des Glases und somit auch die Zusammenziehung desselben grösser ist als die des Eisens, so kann der Fehler beseitigt werden: 1. Durch Verminderung des Kieselsäuregehaltes, bei Beibehaltung des Verhältnisses der übrigen Bestandtheile; das Glas wird leichtflüssiger. 2. Durch theilweise Ersetzung der Kieselsäure mit Borsäure; das Glas wird leichtflüssiger. 3. In bleihaltigen Gläsern durch theilweise Ersetzung der Alkalien oder der Erdmetalle mit Zinnoxid; in bleifreien Gläsern dagegen durch theilweise Ersetzung der Alkalien oder der Erdmetalle mit Kieselsäure; das Glas wird gewöhnlich leichtflüssiger. 4. Durch theilweise Ersetzung der Alkalien mit den Oxyden der Erdmetalle; das Glas wird verflüssiger. 5. Durch theilweise Ersetzung der Alkalien mit Borsäure; beide Substanzen machen das Glas leichtflüssig. 6. Durch theilweise Ersetzung der Knochenasche mit Zinnoxid.

Demnach wird man für Luxuswaaren, für die Deckmäntel der Oefen, sowie für alle Waaren, die mit Lösungsmitteln nicht in Berührung kommen, sondern nur gegen Oxydation zu schützen sind, die leichtflüssigeren bleihaltigen Emails verwenden, während das Küchenschirrh meist mit bleifreien Gläsern emailirt wird, und die grössten Anforderungen an die Verstandsfähigkeit stellt man an emailirte Geräthe, welche für die Zwecke der Laboratorien und chemischen Industrie dienen sollen.

Als sehr haltbar zeigte sich folgendes durchsichtiges, bleihaltiges Email, welches durch Zinnoxide in der bekannten Art gefärbt werden kann:

30,8 Bleioxyd (PbO)
 18,5 Natriumoxyd (Na_2O)
 47,1 Kieselsäure (SiO_2)
 3,6 Borsäure (B_2O_3)

Durch Einführung von Calciumoxyd, Magnesiumoxyd oder Thonerde können härtere Emails erzielt werden.

Für weisses, bleiisches Deckemail kann als Ausgangspunkt dienen die Zusammensetzung:

15,4 Zinnoxid (SnO_2)	und als Grundemail:	32,4 Bleioxyd
15,4 Bleioxyd (PbO)		6,0 Natriumoxyd
18,5 Natriumoxyd (Na_2O)		58,1 Kieselsäure
47,1 Kieselsäure (SiO_2)		3,4 Borsäure
3,6 Borsäure (B_2O_3)		

Für bleifreie Emails verwendet man als Grundemail gewöhnlich nur eine Fritte von Quarz, Borax, welche mit Quarz, Kaolin und Feldspath vermahlen wird. Petrik verwendet als Grundemail ein Natriumcalciumborosilicat, welches beim Mahlen der lösenden Wirkung des Wassers besser widersteht als das gewöhnlich angewendete Natriumborosilicat, z. B.:

63,3 Kieselsäure	oder:	63,3 Kieselsäure
7,8 Borsäure		7,8 Borsäure
18,5 Natriumoxyd		18,5 Natriumoxyd
10,4 Calciumoxyd		5,2 Calciumoxyd
		5,2 Thonerde

Bleifreies Deckemail von der Zusammensetzung:

30,8 Zinnoxid
 18,5 Natriumoxyd
 36,7 Kieselsäure
 14,0 Borsäure

in dünnen Schichten gut, ist aber wegen des hohen Zinngehaltes theuer. Für gewöhnliche Emails wird ein Zinnoxidgehalt von 15 Proc. genügen, z. B.:

15,4 Zinnoxid
 18,5 Natriumoxyd
 52,1 Kieselsäure
 14,0 Borsäure

Die Anwendung der Knochenasche ist vom Standpunkte der Haltbarkeit sowie der Praktikabilität zu empfehlen. Als Beispiele dienen folgende Emails:

30,8	15,4	7,7 Knochenasche
—	15,4	7,7 Zinnoxid
18,5	18,5	18,5 Natriumoxyd
36,7	36,7	52,5 Kieselsäure
14,0	14,0	14,0 Borsäure

Alle diese Emails haften gut; das erste ist auch ohne Grundemail direct auf dem Eisen verwenden.

Thonwaaren.

Thon. Die Feldspathe bilden neben Quarz und Glimmer einen wesentlichen Gemengtheil der granitischen, gneisartigen und porphyrtartigen Gesteine. Wenn der Kalifeldspath (Orthoklas), $K_2Al_2Si_6O_{16}$, verwittert, so wird Kaliumsilicat vom Wasser fortgeführt, zum Theil auch durch Kohlensäure zersetzt, wodurch sich Kieselsäure ausscheidet, während Kaliumcarbonat gelöst wird. Befindet sich das zurückbleibende Aluminiumsilicat neben Kieselsäure als nicht weiter verwitterbarer Rest auf der ursprünglichen Bildungsstätte, so nennt man primären Thon. Der wichtigste Thon, der Kaolin, gibt mit Wasser eine nur sehr wenig plastische Masse; er findet sich in Trümmern des Urgebirges, mit Quarz und auch mit Glimmer u. dgl. gemengt, was die Bildung aus dem Feldspath eines Granits, eines Porphyrs u. s. w. zeigt. — Wenn Thon durch Wasser fortgerissen und eine natürliche Aufbereitung erfahren, wodurch die gröberen und fremdartigen Beimengungen getrennt und die eigentlichen Thonbestandtheile in concentrirter Form in fein geschlämmtem Zustande sich wieder ablagern, entstehen die Thone auf secundärer Lagerstätte, welche mit Wasser eine plastische Masse bilden.

Von plastischen Thonen mögen angeführt werden die weissen Thone von Ebernhausen (1), Baumbach (2), Bendorf (3), Lämmersbach (4) und Höhr (5), sämmtlich aus dem sog. Kannenbäckerlande, ferner ein magerer (6) und ein fetter (7) weisser Steinzeugthon französischen Ursprunges:

Bestandtheile		1	2	3	4	5	6	
Thonsubstanz		71,22	76,30	39,71	66,23	54,73	44,63	71,22
Quarz		24,03	22,40	57,15	31,42	41,77	52,77	25,00
Feldspathreste		4,75	1,30	3,14	2,35	3,50	2,60	2,35
Thonsubstanz	Kieselsäure	46,62	47,44	47,44	47,39	47,45	45,99	45,99
	Thonerde	36,01	37,21	35,74	36,40	37,88	38,08	35,74
	Eisenoxyd	1,39	1,68	1,94	1,52	1,41	2,44	2,44
	Kalk	—	Spur	Spur	—	—	Spur	—
	Magnesia	0,73	0,79	0,88	0,51	0,71	1,19	0,73
	Kali	3,47	4,22	3,85	3,96	4,08	2,36	1,19
Glühverlust		10,19	9,69	9,52	9,92	9,00	10,76	13,22

Die chemische Zusammensetzung gibt keine Anhaltspunkte zur Beurtheilung der scharf hervortretenden Verschiedenheiten in dem Grad der Plasticität, welche bei Kaolinen bekanntlich sehr gering ist, selbst bei meist beträchtlich höherem Gehalte an reinem wasserhaltigen Thonerdesilicat. Es scheint demnach die Eigenschaft der Plasticität nicht einer bestimmten chemischen Verbindung eigenthümlich zu sein, sondern nach dem Grade der mechanischen Zerkleinerung und der Art der molecularen Lagerung bei Stoffen gleicher chemischer Zusammensetzung schwanken zu können,

Der Grad der Plasticität vielleicht bereits in der Structur der Gesteine, welchen der Thon seine Entstehung verdankt, begründet.

Der feuerfeste Thon ist verschieden gefärbt, sehr zähe, im hohen Grade plastisch, er ist meist weiss und ist im Porzellanofenfeuer nicht schmelzbar. Die Lager bei Klingenberg am Main (in Unterfranken), am Rhein (Coblenz, Cöln, Lautersheim und Vallendar), Wiesbaden in Baden. Bunzlau in Schlesien, Schwarzenfeld (bei Schwandorf), Amberg, Kemnath und Ertlach in Bayern, Grossalmerode in der Provinz Hessen-Nassau; zu Colditz und Hubertusburg in Sachsen, zu Einberg bei Coburg, in der Gegend von Namur in Belgien, bei Dreux in Frankreich, Devonshire und Stourbridge in England sind die bekanntesten. Thone von demselben Lager und von der nämlichen Grube zeigen oft bedeutende Verschiedenheiten in ihrem chemischen Verhalten (S. 731).

Der gemeine Töpferthon fühlt sich meist weich an, bildet mit Wasser eine ziemlich feste Masse, ist oft stark gefärbt und behält auch seine Farbe nach dem Brennen bei. In Folge des Gehaltes an Kalk und Eisenoxyd schmilzt er bei höherer Temperatur zu einer dunkelrothen schlackigen Masse.

Lehm (Löss, Ziegelthon) ist ein mit viel Quarzsand und mehr oder weniger Eisenoxyd und Kalk gemengter Thon von gelber oder bräunlicher Farbe, die nach dem Brennen mehr oder weniger in Roth übergeht. Er bildet mit Wasser eine wenig plastische Masse und ist nicht sehr beständig. Der Lehm ist der verbreitetste Thon; er dient zur Herstellung von Backsteinen und Ziegeln. Zwei der Kreideformation bei Hannover angehörende Ziegelthone, bei 120° getrocknet, hatten nach Untersuchung des Verf. (J. 1878, 646) folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile	Stöcken	Lindener Berg
Quarz	16,42	30,90
spathartige Mineraltrümmer	3,27	8,40
alkalisches Calcium	4,45	14,10
schwefelsaures Calcium	0,95	0,82
Thonsubstanz	74,91	46,78
Kieselsäure	46,96	48,83
Thonerde	36,42	34,81
Eisenoxyd	2,80	2,37
Magnesia	0,87	0,89
Alkalien	0,91	0,89
Wasser	12,04	12,21

Einige Thone enthalten auch Mangan, Kobalt, Baryt, Titan, Vanadin und Molybdän.

Mergel ist ein Gemenge von Thon und Calciumcarbonat, welches mitunter auch Sand und andere zufällige Beimengungen enthält. Der mit überwiegendem Kalk heisst Kalkmergel, der mit vorwaltendem Thongehalt Thonmergel. Einige Arten des Mergels werden zu Töpfergeschirren benutzt, welche nicht stark gebrannt werden.

Verhalten der Thone bei der Bearbeitung. Den Wassergehalt geben die Thone theils beim Trocknen ab, wobei sie eine lineare Schwindung bis 11,5 Proc. zeigen, theils aber erst bei höherer Temperatur (vgl. J. 1887, 812). Durch den Verlust des erst bei Glühhitze entweichenden Hydratwassers verliert der Thon seine Aufblähbarkeit sowie Plasticität dauernd und bildet eine steinartige, sehr poröse und leicht zerreibliche Masse. Mit steigender Temperatur wird er dichter, härter, spröde, hat aber noch einen erdigen Bruch; die Kieselsäure treibt dann die Kohlensäure, das Chlor und die Schwefelsäure aus, bildet mit den Alkalien, dem Kalk, der Magnesiasilica und dem Eisenoxyd Silicate und diese geben mit dem Thonerdesilicat meist geschmolzene Doppelsilicate, der Thon sintert mehr und mehr, bis er schliesslich schmilzt. Gleich das spec. Gewicht der Thonsubstanz beim Erhitzen von 100° bis Dunkelrothglut von 2,47 bis 2,70 steigt, dann aber bei Weissglut wieder auf 2,48 fällt, nimmt doch die Dichte der ganzen Ziegelsteine durch Abnahme der Poren mit steigender Temperatur zu.

Karmarsch fand, dass frisch geformte Steine von 262 mm Länge, 130 mm Breite und 51 mm Dicke schwanden:

	Länge	Breite	Dicke
Durch Trocknen	7,25	10,75	9,75 Proc.
Durch Trocknen und schwaches Brennen	8,50	13,00	14,75 „
Durch starkes Brennen zu Klinker	11,75	23,00	19,75 „

Aron fand eine lineare Schwindung von 0,3 bis 4,1 Proc. bei Rothglut und 1,2 bis 8 Proc. Weissglut; die Steine schwanden um so weniger, je gröber die Korngrösse des darin enthaltenen Quarzsandes war. (Vgl. J. 1891, 781; 1894, 751.)

Die Ausdehnung des Quarzes steigt nach Le Chatelier (J. 1890 u. 1899) regelmässig bis 570°, nimmt dann plötzlich ab, steigt bis 1100° und wird von da an negativ. Ausdehnungscoefficient des Tridymits nimmt mit steigender Temperatur allmählich ab, bis über 800° negativ wird. Auf über 1600° erhitzte Kieselerde wird amorph. Die letzte Modification ist eine Varietät des Chalcedons. Nach dem Erhitzen auf über 1000° zeigt die Ausdehnung 200° eine plötzliche Zunahme von 1 Proc. Diese Verhältnisse machen sich in den Massen merklich. Feldspath und andere verglasbare Substanzen setzen die Ausdehnung herab. nicht verglasbare Massen steigt dieselbe mit der Brenntemperatur.

Wie sehr die Porosität und die Widerstandsfähigkeit der aus demselben Thone gestellten Ziegelsteine von der beim Brennen angewendeten Temperatur abhängen, bestätigen Versuche von Daube, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

	Schwach gebrannt	Mittelhart gebrannt	Hart gebrannt	Risse
Aufnahme von Feuchtigkeit beim Eintauchen in Wasser . Proc.	16,2	16,5	16,4	1
Desgleichen in kochendes Wasser	18,0	19,3	19,0	2
Hierbei in Wasser gelöst (CaSO ₄)	0,7	0,2	0,15	0
Gewichtsverlust in 10proc. Salzsäure	8,5	8,0	7,4	2
Desgleichen in Salpetersäure	5,0	4,9	4,0	0
Gewichtszunahme in Schwefelsäure durch Bildung von CaSO ₄ .	1,2	1,2	0,9	0

Nach dem Behandeln mit Salzsäure zeigten die schwach und mittelhart gebrannten Steine starke Risse, die hartgebrannten nur feine Risse, während die Klinker unverändert geblieben waren.

Ein wesentlicher Gehalt des Ziegelthones an kohlen saurem Kalk in Stückchen oder groben Körnern ist schädlich. Nach Seger werden selbst Thone mit 30 Proc. kohlen saurem Kalk verwendet; doch zeigen diese stark kalkhaltigen Thone, namentlich nach schwachem Brande, eine grosse Neigung zum Verwittern. Hieraus erklärt sich auch, weshalb für Dachziegel die rothbrennenden, von kohlen saurem Kalk freien oder doch daran sehr armen Thone vorzugsweise Verwendung finden, während die kalkreichen, meist gelbbrennenden Thone sich hierzu gewöhnlich als völlig untauglich erweisen. Zwar haben kalkreiche Thone die schätzenswerthe Eigenschaft, dass sie sich leichter verarbeiten lassen; da sie aber im Feuer nicht nur Wasser, sondern auch Kohlensäure verlieren, so geben sie bei geringer Schwindung einen porösen Stein. Die Thone stehen nicht im Feuer, d. h. die Temperatur, bei welcher eine Erweichung ein Schliessen der Poren und Bildung einer porzellanartigen, dichten Masse entsteht, und diejenige, bei welcher eine völlige Verflüssigung zu einer Schlacke erfolgt, liegen nahe bei einander, so dass im Allgemeinen eine grössere Uebung als bei anderen weniger schnell erweichenden Ziegeln dazu gehört, um „Schmolz“ zu vermeiden und gerade vollkantige Klinker zu erzeugen. Dieser Umstand erschwert die Fabrikation weicherer fester Ziegel aus kalkreichen Thonen; man ist deswegen vielfach gezwungen, um richtige Formate einhalten zu können, bei Temperaturen stehen zu bleiben, welche den Steinen zwar die gewünschte gelbe Farbe ertheilen, wodurch die Versinterung des Kalkgehaltes mit den übrigen Bestandtheilen angezeigt wird, denselben aber noch ihren erdigen, staubigen Charakter bewahren.

Wassersaugenden Bruch zu lassen. Derartige Fabrikate, vielfach fälschlich „Verblendanker“ genannt, bilden die Hauptmenge des in Norddeutschland zur sog. Façadenverblendung benutzten hellfarbigen Ziegelmaterials, wiewohl die grosse Porosität desselben es gerade für diesen Zweck sehr wenig geeignet macht. Soll aus solchen Thonen wirklich wetterfester Stein hergestellt werden, so darf der Gehalt an kohlensaurem Kalk 10 bis 15 Proc. nicht wohl überschreiten.

Färbungen beim Brennen. Wichtig ist oft die Eigenschaft des Calciumcarbonates, den gewöhnlichen eisenhaltigen Ziegelthon gelb oder grüngelb zu färben. Während sich die reine Thonsubstanz weiss brennt, wird sie durch Eisenoxyd ziegelroth gefärbt, und zwar um so dunkler, je höher die angewendete Temperatur ist. Wird die Hitze noch weiter gesteigert, so wird die Färbung grünlich, schliesslich schwarz. Nach Versuchen von Seger (J. 1891) zeigt Thon nach dem Brennen folgende Färbungen:

Eisenoxydgehalt	Färbung
10 Proc.	dunkelroth
8,5	roth
5,5	hellroth
4,2	gelb
2,7	hellgelb
1,3	fast weiss
0,8	weiss

enthält der eisenhaltige Thon aber zugleich kohlensaures Calcium, so wird er bei schwachem Brande ebenfalls roth, bei beginnender Sinterung aber fleischroth, weisslich dunkelgelb, durch Bildung eines gelblichen basischen Silicates von Kalk und Eisenoxyd; bei vollständiger Verglasung tritt auch hier grüne bis schwarze Färbung ein. Diese Gelbfärbung tritt in deutlicher Weise noch ein, wenn der Thon auf je 1 Proc. Eisenoxyd enthaltendes Eisenoxyd wenigstens 3 bis 3,5 Proc. kohlensauren Kalk enthält. Die Gelbfärbung tritt bei um so niedrigerer Brenntemperatur ein und ist um so heller, je mehr der Gehalt an kohlensaurem Kalk dieses Minimum übersteigt, entsteht erst bei um so höherer Temperatur und ist um so dunkler, ins Geldrothe oder Gelbbraune tendirend, je mehr sich derselbe dem angegebenen Verhältnisse nähert. Ist der Kalkgehalt ein geringerer, so vermag er zwar die rothe Färbung des Thones abzuändern, gelingt jedoch nicht, reine gelbe Färbung aus dem Brande hervorgehen zu lassen, und es entstehen die unentschiedenen, wenig beliebten Zwischenfarben, welche die meisten ordinären Ziegelfabrikate zeigen, und welche für die Zwecke des sog. Rohbaues ganz unbrauchbar sind.

Ausblühungen. Nicht selten zeigen Ziegelsteine nach einiger Zeit weissliche, gelbe, grüne, selbst schwarze Ausschläge. Die weissen Anflüge bestehen, namentlich bei schwachem Brande, aus den Sulfaten von Magnesium, Calcium und Natrium, aus Natriumsulfat oder Natriumbicarbonat, welche schon im Thon enthalten, oder auch durch das Wasser, den angewendeten Kalkmörtel oder Cement zugeführt sind. (vgl. J. 1894, 763.)

Grüne Ausschläge auf hellfarbigen Steinen an feuchten Stellen bestehen meist aus Algenwüchsen, oder sie sind bedingt durch einen Gehalt des Thones an Chrom. Verblendsteine aus dunkelthönem Thon aus der Nähe von Wittenberg zeigten nach Seger theils über ganze Flächen sich ausdehnend, theils nur auf Flecken, vornehmlich an Ecken und Kanten, nachdem sie einige Zeit den Einflüssen der Witterung ausgesetzt waren, sehr intensive goldgelbe, unter der Loupe warzige Sandanhäufungen zu erkennende Ueberzüge, welche stellenweise in ein lebhaftes Grün bis Grasgrün übergingen. Einige derartig gefärbte Steine enthielten 0,16 Proc. in Wasser lösliche Salze bestehend aus:

Kali	19,82 Proc.
Natron	3,17
Kalk	3,24
Magnesia	3,34
Thonerde und Eisenoxyd	0,77
Vanadinsäure	29,43
Molybdänsäure	1,12
Schwefelsäure	15,70
Kieselsäure	2,07
Chlor	2,63
Wasser	18,25
Unlösliches	0,46

Diese gefärbten Ausschlüge bestanden somit im Wesentlichen aus vanadinsaurem Kalium, dessen gelbe Farbe durch Molybdänsäure theilweise in Grün und Blau verwandelt war. Reducirende Verbrennungsgase und hohe Temperaturen machen diese Vanadinverbindungen unlöslich und damit unschädlich.

Schwarze Flecken bestehen meist aus Pilzen, die sich nur da ansetzen, wo der Mauerstein Auswitterungen von kohlensaurem und schwefelsaurem Calcium zeigt.

Ausser der Zusammensetzung des Thones und der Brenntemperatur ist auch Beschaffenheit der Rauchgase von Einfluss, namentlich auf die Farbe der Ziegel. Seger (J. 1873) hat bereits gezeigt, dass die dunkelrothe Färbung der Oberfläche gelber Steine durch die Aufnahme von Schwefelsäure bedingt wird, welche aus dem Schwefel des Brennmaterials entsteht. Das aus den Feuergasen der Porzellanöfen oder Berliner Porzellanmanufactur niedergeschlagene Wasser enthielt z. B.

Bestandtheile in 1 l Wasser	Gutbrand im		Verglühbrand im	
	Holzofen	Gasofen	Gasofen	
	4. Mai	16. Mai	10. Mai	11. Mai
	mg	mg	mg	mg
Chlorwasserstoff	39	114	174	133
Schwefelsäure	153	384	318	408
Phosphorsäure	73	—	—	—
Eisenoxyd und Thonerde	8	17	22	—
Kalk	11	39	62	—
Magnesia	8	18	20	—
Kali	38	37	96	—
Natron		106		
Chlorammonium	—	47	128	—

Bei hoher Temperatur und unter Einwirkung reducirender Gase wird die Schwefelsäure wieder ausgetrieben, und die normale Färbung wieder hergestellt. (J. 1878, 668) Ein rothgeflammter gelber Ziegelstein zeigte im Innern eine gleichmässige gelbe Farbe, war aber an denjenigen Stellen der Oberfläche, die dem Anschein nach hauptsächlich von den Feuergasen getroffen waren, dunkelroth gefärbt. Die Rothfärbung war bis zu einer Dicke von höchstens 2 bis 3 mm in die Masse eingedrungen. Die Analyse des roth gefärbten und des gelben Theiles ergab:

	Rother Theil	Gelber Theil
Kieselsäure	53,96 Proc.	57,55 Proc.
Thonerde	10,29	11,98
Eisenoxyd	6,25	10,05
Magnesia	1,76	1,51
Kalk	16,70	17,85
Schwefelsäure	11,10	0,88

Einige Rothfärbungen scheinen von flüchtigen Eisenverbindungen herzurühren. Weilen bilden sich durch Einwirkung der Schwefligsäure des Brennstoffes, die dann in Schwefelsäure übergeht, auf die Ziegel wasserlösliche Sulfate von Magnesium, Calcium u. dgl., die Veranlassung zu Ausblühungen geben, wenn sie nicht im weiteren Verlaufe des Brennprocesses durch hinreichende Hitze wieder zersetzt werden. (Vgl. 1890, 759.) Ferner werden gelbbrennende, Eisen und Kalk haltige Thone bei vorwährendem Gehalt der Feuergase an überschüssigem Sauerstoff bei Dunkelrothglut schmutzigroth, dann fleischroth und bei starker Rothglut gelb mit einem Stich ins Braune. Reducirende Gase (Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd) bewirken Schwärzung, welche bei Luftzutritt wieder in die für das Glühen in der Luft charakteristischen Farben zurückkehrt. Nach einer vorhergegangenen Reduction sind die durch die Wirkung von Sauerstoff wieder hervortretenden Farben jedoch heller, ins Weissliche oder Gelbgrüne gehend, als ohne eine solche. Eine zeitweilig reducirende Flamme im Ofen trägt demnach wesentlich dazu bei, die helle Farbe der kalkhaltigen Thone zu entwickeln. Kalkfreie, eisenhaltige Thone brennen sich bei überschüssigem Sauerstoff in roth, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur ist. Reducirende Gase führen diese rothe Farbe, durch Reduction des Eisenoxydes in Eisenoxydul und metallisches Eisen in Sammetschwarz über. Werden diese schwarzen Steine an der Luft geätzt, so geht die rothe Farbe zurück, doch nicht so schön als bei ausschliesslich oxydrender Flamme, so dass hier zur Entwicklung reiner Farben die Einwirkung reducirender Gase vermieden werden muss. — Weiss- oder gelbbrennende, kalkfreie und eisenarme Thone erhalten durch reducirende Gase ebenfalls schwärzliche Färbung. Bei überschüssigem Sauerstoff weissbrennende, eisenarme Thone werden durch reducirende Gase hellgrau, durch Glühen bei Luftzutritt wieder weiss. (Vgl. J. 1888, 797; 1890, 760.)

Feuerfestigkeit. Ueber den Einfluss der Zusammensetzung des Thones auf sein Verhalten in höheren Temperaturen haben namentlich Bischof und Seger umfassende Versuche angestellt. Bischof hebt hervor, dass das Schmelzen der Thone aus der Bildung von Doppelsilicaten und Thonerdesilicat einerseits und einer kieselsauren Masse andererseits besteht, die entweder Magnesia, Kalk oder Eisen, Kali oder Natron enthalten kann. Reines Thonerdesilicat ist in unseren gewöhnlichen Feuerungen schon schwer schmelzbar; es ist um so schwerer schmelzbar, je mehr Thonerde es enthält. Kommt dazu eine der genannten Basen, so nimmt mit deren Menge die Schmelzbarkeit stetig zu und zwar um so stärker, je mehr (bis zu einem gewissen Grade) gleichzeitig der Kieselsäuregehalt wächst. Berechnet man aus der Gesamtanalyse eines Thones, wie viel Thonerde auf 1 Aeq. Flussmittel (Flussmittelverhältniss) und wie viel Kieselsäure auf 1 Aeq. Thonerde kommt (Kieselsäureverhältniss), so ist der durch Division des grösseren Kieselsäurewerthes in den Flussmittelwerth erhaltene Quotient der Feuerfestigkeit proportional¹⁾. Seger führt dagegen aus, dass, wenn es überhaupt möglich, aus der chemischen Zusammensetzung eines Thones Schlüsse auf die Schmelzbarkeit desselben zu ziehen, diese nur dann zutreffen können, wenn derselbe sich in einem solchen Zustande befindet, dass man ihn als eine chemisch homogene Masse

1) Für den Zettlitzer Kaolin ergibt sich z. B. für 1 Flussmittel 12,82 Thonerde, 17,30 Kieselsäure und auf 1 Thonerde 1,35 Kieselsäure, als pyrometrische Formel daher $12,82 (\text{Al}_2\text{O}_3, 1,35 \text{SiO}_2) + \text{RO}$ und als Feuerfestigkeitsquotienten $(\text{F. Q.}) = 12,82 : 1,35 = 9,49$. Wird diese Zahl in einen echten Bruch, so rechnet Bischof die Thone nicht mehr zu den feuerfesten; er bildet dann aus den Zahlen einen anderen Quotienten, indem er das Thonerdeverhältniss multiplicirt. Das so entstehende Product, mit dessen Grösse die Schmelzbarkeit wachsen, mit dessen Verminderung die Schmelzbarkeit abnehmen soll, braucht er für die nicht feuerfesten Thone und nennt es den Schmelzbarkeitsquotienten (S. Q.).

ansehen kann, wenn er also völlig geflossen ist. Die chemische Analyse wird ab um so weniger einen sichern Maassstab für die Beurtheilung abgeben können, weniger Substanz des Thones sich wirklich verflüssigt hat, je weiter die Zusammensetzung dieses Theiles demnach von der Zusammensetzung des Thones als Ganzes abweicht.

Es ist offenbar schwer, die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und der Schmelzbarkeit der Thone wissenschaftlich festzustellen, weil manche Umstände, welche die Schmelzbarkeit beeinflussen, nach ihrem Wirkungswerthe unbekannt sind (z. B. der Einfluss der physikalischen Zustände, die Art der Flussmittel, ob sie aus Kali, Natron, Kalk, Eisenoxydul und welchem gegenseitigen Verhältniss zu einander bestehen) und deshalb unberücksichtigt bleiben müssen. Es folgt daraus, dass die Schmelzbarkeit theoretisch immer nur sehr annäherungsweise festgestellt werden können, um so mehr, als ein Schmelzpunkt der Thone sich überhaupt nicht mit Sicherheit als solcher feststellen lässt.

Bei den Kaolinen ist die Thonsubstanz sowohl ihrer Menge, als ihrer hohen Feuerbeständigkeit nach derjenige Stoff, welcher bestimmt ist, die Form der daraus gefertigten Gegenstände zu erhalten, das feste Gerüst zu bilden, während die feldspathähnlichen Mineraltrümmer durch ihren verhältnissmässig niedrigen Schmelzpunkt in erster Linie die Verdichtung der Masse, die Schliessung der Porenräume herbeiführen. Das stets vorhandene feine Quarzpulver bewirkt, je nach Anwesenheit oder Abwesenheit des Feldspathes, bald eine Vermehrung der Flussmittelmenge, bald eine Erhöhung der Feuerbeständigkeit. Bei den weniger feuerfesten plastischen Thonen dagegen ist der Unterschied der Schmelzbarkeit zwischen Thonsubstanz und feldspathartigen Mineraltrümmern viel geringer. Der Einfluss des Feldspathes wird hier weniger augenfällig sein als bei den Kaolinen, und es wird auch in den niederen Temperaturen die schon früher erweichende Thonsubstanz in ihrem Einfluss auf die Verdichtung mehr hervortreten. Der Quarz dagegen wird hier noch viel weniger flussbildend auftreten als bei den Kaolinen, da bei der Mehrzahl derartiger Thone eine völlige, zur Formveränderung führende Erweichung der Thone schon unterhalb derjenigen Temperatur eintritt, bei welcher eine chemische Einwirkung des Feldspathes auf den Quarz beginnt. Der Quarz wird hier also um so mehr zur Erhöhung der Feuerbeständigkeit beitragen, um so niedriger im Ganzen genommen ein Thon der Feuerfestigkeitsscale steht. Bei den leichtschmelzbaren Ziegelthonen ist kaum ein Unterschied zwischen der Schmelzbarkeit der Thonsubstanz und den feldspathartigen Mineraltrümmern zu bemerken; unter Umständen werden diese sogar feuerfester sein als die Thonsubstanz. Hier ist namentlich der Quarz der die Form erhaltende Bestandtheil.

Bei den leichtest schmelzbaren Ziegelthonen geben die für die Thonsubstanz berechneten Zahlen jedoch keinen Anhalt mehr für die gegenseitige Stellung der Thone bezüglich ihrer Feuerfestigkeit. Bemerkenswerth ist jedoch, dass die Thonsubstanz derselben ihrer Schmelzbarkeit mit der der feldspathartigen Gesteintrümmer nahezu übereinstimmt, Thonsubstanz und Feldspathtrümmer somit nahezu gleichzeitig erweichen, das formerhaltende Gerüst daher vor dem Quarz gebildet wird. In dem Maasse, als dieser Quarzgehalt geringer wird, verlieren die Thone auch mehr ihre Eigenschaft der „Standbarkeit“ und Klinkerungsfähigkeit im Feuer (Vgl. J. 1889, 807.)

Zur sicheren Feststellung des Verhaltens der Thone in der Hitze müssen Proben desselben geglüht werden. Seger (J. 1888) empfiehlt hierfür den Deville'schen Ofen mit Koksfeuerung. Bequemer ist der Ofen mit Leuchtgasheizung.

Beim Versuchsofen der K. Porzellanmanufactur umschliesst der aus feuerfester Scharmottemasse hergestellte und mit Eisenblech bekleidete Mantel, welcher in drei Theile, Untertheil, Mitteltheil und den Deckel zerfällt, die Feuerbrücke, die auf einem trichterförmigen Einsatz sitzt. Dieser letztere ruht in einem ringförmigen Kanal, welcher auf der starken eisernen Bodenplatte des Eisengestells angebracht ist. Die Abdichtung der Theile untereinander und des Manteluntertheiles gegen die Bodenplatte geschieht durch Einstreuen von Sand oder Scharmottemehl in die dazu angebrachten Nuthen (Fig. 574 und 575). Innerhalb der Feuerbrücke steht auf einem dreifussartigen Scharmotteuntersatz die cylindrisch gestaltete, mit abnehmbarem Deckel verschlossene Muffel. Um während des Brennens das Ofeninnere beobachten oder Materialien, die in der Muffel eingeschmolzen werden sollen, nachfüllen zu können, ist der Verschlussdeckel durchbohrt. Dieses Loch wird durch einen passenden Stöpsel verschlossen. — Die Heizung des Ofens geschieht durch 8 Bunsenbrenner, welche auf dem ringförmigen Gas-

Leitungsrohr sitzen und gleichmässig um den Mantel herum vertheilt sind. Das Gasleitungsrohr ist an dem Gestell in geeigneter Weise befestigt und kann mit den Brennern zusammen abgehoben werden, ohne dass der Ofen vollständig auseinander-

genommen zu werden braucht. Die einzelnen Brenner sind mit Hahn, Regulirungshülse für die Luftzufuhr und Düse ausgestattet. Die Regulierungshülsen tragen je einen Arm, der mit einem um den Mantel laufenden verschiebbaren Eisenring in Verbindung steht, durch dessen Rechts- oder Linksdrehung die Luftzufuhr zu den Brennern gemeinsam abgestellt oder geöffnet werden kann. Die Flammen der Brenner treten durch schlitzförmig verlaufende Löcher im Scharmottemantel in das Ofeninnere, zeigen an der Feuerbrücke empor, umspülen die Muffel mit dem Brenngut und werden unterhalb desselben in dem

Fig. 574.

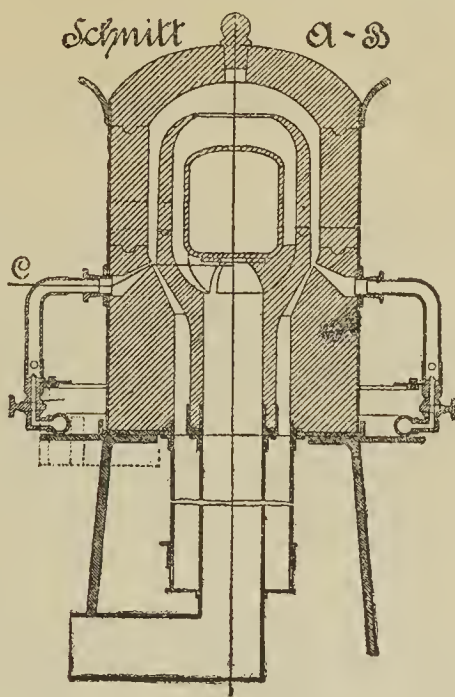
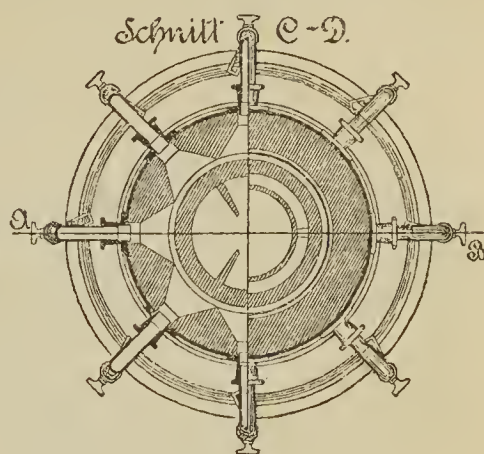


Fig. 575.



nach unten gerichteten cylindrischen Rohr des trichterförmigen Bodens gesammelt und durch das sich anschliessende eiserne Abzugsrohr in den Schornstein geleitet. Die Zugstärke des Schornsteins wird durch einen Schieber eingestellt. Das Abzugsrohr ist von einem weiteren Eisenmantel umgeben, in dessen unterem Theile sich verschliessbare Ausschnitte zur Regelung des für die Verbrennung erforderlichen Luftzutritts befinden. Die zwischen den beiden Eisenmänteln emporsteigende Luft wird durch die heissen, durch das innere Abzugsrohr abziehenden Verbrennungsgase vorgewärmt und gelangt durch in der eisernen Bodenplatte angebrachte Ausschnitte zwischen dem äusseren Scharmottemantel und den trichterförmigen Einsatz zum Verbrennungsraum. Dadurch, dass die zur Verbrennung nöthige Luft stark erhitzt zugeführt wird, ist es möglich, sehr hohe Hitzegrade in dem Ofen zu erreichen. Je nachdem diese Luftzuführungsöffnungen weiter oder enger gestellt und die Düsen an den Brennern geöffnet oder geschlossen sind, erhält man eine oxydirende oder reducirende Flamme. Vor der Inbetriebsetzung des Ofens ist in dem Kamin durch ein kleines Vorfeuer für den erforderlichen Zug Sorge zu tragen. — Beim Brennen von glasierten und unglasierten Porzellan-, Steingut-, Scharmottestein-, Klinker- und Verblenderproben, sowie zum Einschmelzen von Gläsern, Farb- und Emailleflüssen aller Art leistet der Ofen gute Dienste (J. 1896).

Als Scale benutzte Bischof bisher eine Reihe von natürlich vorkommenden Thonen: den Schieferthon von Saarau, den Zettlitzer Kaolin, die Thone von Stroud-Maiseroul, Mühlheim, Grünstadt, Oberkaufungen und Niederpleis. Dann das Niederschmelzen eines Stückchen Platinrahtes zu einer Kugel. Die Thone sind in der von Bischof verwendeten Beschaffenheit nicht häufig zu haben. Das Platin hat aber, wie das Eisen, die Eigenschaft, unter Umständen aus den Feuergasen im glühenden Zustande Kohlenstoff aufzunehmen und dadurch seinen Schmelzpunkt zu verändern. Seger hat dagegen verschiedene Thonmischungen von ganz bestimmten Zusammensetzungen angegeben, welche, wie auch die Tetraëder zur Wärmemessung von der Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin-Charlottenburg bezogen werden können und somit vorzuziehen sind ¹⁾.

1) Vgl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg); 1888, 793; 1891, 773; 1898, 719.

Es ist beachtenswerth, dass nach Versuchen von Cramer (J. 1892 u. 1897) beim starken Glühen Quarz bez. Kieselsäure und die Flussmittel des Thones theilweise flüchtig sind. wurde beim Glühen von Kaolin ein Sublimat erhalten:

SiO ₂	59,6
Al ₂ O ₃	12,4
Fe ₂ O ₃	9,1
CaO	1,2
MgO	7,5
KNaO	9,95

Er meint, dass die Flussmittel den Schmelzpunkt gleichmässig herabdrücken, wenn äquivalente Mengen in Frage kommen.

Herstellung der Thonwaaren.

Geschichtliches. Es konnte den Menschen nicht lange verborgen bleiben, dass dem von Flüssen am Ufer abgelagerten Schlamm Fussspuren u. dgl. beim Trocknen erhalten blieben. Sie formten daher rohe Gefässe daraus und trockneten sie an der Sonne. Da diese aber durch Wasser wieder zusammenfielen, so war es ein grosser Fortschritt, als man durch irgend einen Zufall fand, dass diese unangenehme Eigenschaft durch Erhitzen verloren ging. Beim Brennen der Thongefässe konnte sich aber an den heissesten Stellen, wo die Stücke mit Asche in Berührung kamen, leicht ein Glasüberzug bilden, was zur Erfindung der Glasuren und des Glases Veranlassung gab.

Die ältesten Baudenkmäler aus Ziegelsteinen sind in Aegypten aufgefunden; so wurde festgestellt, dass der aus Ziegeln hergestellte Belustempel die Höhe eines Stadiums (200 Ellen) gehabt hat, und dass er von einer 8 Meilen langen Mauer umgeben war. Das Alter dieser Bauwerke wird auf 12000 Jahre geschätzt. Auch einige Pyramiden wurden ganz aus Ziegeln hergestellt; eine solche von König Asychis erbaute trägt eine Steintafel mit folgender Inschrift: „Halte mich nicht gering im Vergleich mit den steinernen Pyramiden, denn ich stehe vor ihnen ebenso hervor wie Zeus vor den Göttern. Denn mit der Stange in den Seiten stechend, sammelten sie, was von Schlamm an der Stange hängen blieb, strichen Ziegel darauf und erbauten mich auf solche Weise.“ — Aus Nilschlamm fertigten die Aegypter ferner keilförmige Ziegel zur Herstellung der ältesten bekannten Gewölbe, deren Alter bis 3000 Jahre v. Chr. hinaufreicht.

Massenhafter noch wurden gebrannte Steine in Babylon verwendet. „Wohlan, lasset uns Ziegel streichen und brennen“ sprachen die Babylonier bei dem bekannten Thurmbau (1. Buch Moses, 11. Kap., 3. Vers). Nach Herodot (1. Buch, Kap. 178) war Babylon mit einem Graben und einer Mauer von 50 Ellen Breite und 200 Ellen Höhe umgeben. „Während sie den Graben gruben, fertigten sie zugleich Ziegel aus der Erde, die aus den Gruben geworfen ward, und nachdem sie eine hinreichende Zahl von Ziegeln gestrichen hatten, brannten sie dieselben in Oefen.“ Die Herstellung von Backsteinen hatte demnach hier bereits 3000 v. Chr., wie man aus der schönen, lebhaft gefärbten Glasur der in den Ruinen Babylons gefundenen Ziegel schliessen muss, eine solche Vollkommenheit erreicht, dass die Erfindung der Ziegelbrennerei noch viel älter sein muss, als die Gründung der Stadt. Auch in China, Japan und Hinterindien sind Ziegelsteine seit undenklichen Zeiten in Gebrauch.

Griechen und Römer verwendeten allgemein Ziegelsteine; Vitruv (2. Buch, 3. Kap.) bespricht ausführlich getrocknete Lehmsteine (*lateres*) und gebrannte Ziegelsteine (*testae*). Von Rom aus verbreitete sich der Backsteinbau über Italien, Gallien, Britannien, Spanien und Deutschland. Das älteste römische Backsteinmauerwerk in Deutschland ist am Dom zu Trier; die dort verwendeten Ziegel scheinen aus der Zeit des Augustus zu stammen. Allgemeiner wurde in Deutschland die Herstellung und Verwendung der Ziegelsteine aber erst im 12. Jahrhundert. Von der Hansa wurden Ziegelsteinbauten ausgeführt in Antwerpen, Bergen, Petersburg, und der deutsche Ritterorden begann im J. 1276 das Schloss von Marienburg zu bauen. Aber selbst im 17. Jahrhundert war die Ziegelfabrikation in Deutschland noch mangelhaft, erst der neuesten Zeit war es vorbehalten, nicht nur den mechanischen Theil derselben sehr zu vervollkommen, sondern auch die Anfänge einer wissenschaftlichen Grundlage zur Beurtheilung des Thones und des Brennprocesses zu schaffen.

Die Kenntniss der Töpferglasur muss ebenfalls sehr alt sein, denn schon Jesus Sirach sagt (Kap. 39, Vers 34): „Ein Töpfer muss bei seiner Arbeit sein, die Scheibe mit seinen Füssen umtreiben und immer mit Sorgen sein Werk machen und hat sein gewiss Tagewerk; er muss mit seinen Armen aus dem Thone sein Gefäss formiren und sich zu seinen Füßen müde bücken; er muss denken, wie er es fein glasire“ u. s. w. Wie so mancher andere Industriezweig, scheint

Nach das Töpfergewerbe zuerst von den Aegyptern ausgeübt und von diesen auf die Israeliten übergegangen zu sein. Zur Zeit des Moses stand das Töpfergewerbe in hohem Ansehen. In Europa zeichneten sich die Etrusker durch Kunstfertigkeit und verschiedene Farben ihrer Töpferarbeit aus; zur Zeit des Plinius waren besonders die Städte Tralles in Lydien, Erythrea in Armenien, Adria in Oberitalien, Rhegium und Cumä in Unteritalien ihrer Töpferwaaren wegen berühmt. Bei den Griechen bildete die Töpferei bereits ein ansehnliches Gewerbe, besonders zu Athen, Corinth, Aegina und auf Samos; in ersterer Stadt war ein besonderes Viertel, Kerameikos, welchem hauptsächlich die Werkstätten und Verkaufslocale der Töpfer sich befanden. Die ersten glasierten Thonwaaren waren mit kieselsaurem Alkali glasiert, erst im 12. oder 13. Jahrhundert tritt die Bleiglasur, von einem Töpfer in Schelstadt im J. 1283 erfunden, auf. Bis gegen das 14. Jahrhundert verwendete man in Europa nur plastischen Thon zu irdenen Gegenständen, deren Masse immer mehr oder weniger gefärbt war; die durchsichtige Bleiglasur, womit man diese Waaren überzog, verdeckte die unangenehme Farbe der Geschirre nicht. Der Zusatz von Zinnoxid, welcher die Glasur weiss und undurchsichtig machte und sie in Email überführte, war daher ein grosser Fortschritt in der Thonwaarenfabrikation. Die weisse Emailschrift verdeckte die darunter liegende röthliche Masse des gebrannten Thones und erhöhte die Schönheit des daraus gefertigten Gegenstandes. Den Arabern und den Mauren Spaniens gebührt die Ehre der Entdeckung dieser wichtigen Verbesserung. Das emailirte Thongeschirr verbreitete sich nach Italien und nahm nach und nach durch verbesserte Darstellungsart und besseres Material, namentlich durch die Bemühungen von Lucca della Robbia in Florenz (gegen 1430) und Razzio Fontana zu Pesaro (gegen 1540), den Entdecker der unter dem Namen Majolica bekannten Geschirre, an Schönheit zu. Fast zu der nämlichen Zeit tritt auch in Nürnberg das emailirte Thongeschirr auf. Auf welcher hohen Stufe überhaupt im 15. Jahrhundert die Töpferei in Deutschland stand, zeigen die kunstvoll gearbeiteten Wein- und Bierkrüge mit plastischen Zierden und zum Theil mit farbiger Glasur, die beim Ausgange des Mittelalters in Franken und am Niederrhein überall hin verbreitet waren.

In Deutschland stellte Böttcher zuerst 1704 das braune Jaspisporzellan und 1710 das weisse oder harte Porzellan her, in demselben Jahre wurde die Meissener Porzellanfabrik, die erste Europas gegründet; in Frankreich stellte man fast zu gleicher Zeit das Frittenporzellan dar. Erst mit Anfang des 19. Jahrhunderts ging auch Sevres zur harten Masse über. Die Fabrikation von Thonwaaren in England nahm erst dann seinen Aufschwung, als gegen das Jahr 1725 Astbury den Zusatz von gepulvertem Feuerstein zur Thonmasse, die vorher nur aus plastischem Thon hergestellt wurde, einführte, und wenige Jahre nachher Wedgwood (1730 bis 1795) die Thonindustrie verbesserte.

Die Behauptung der Chinesen, dass sie die Erfindung des Porzellans bereits vor 3000 Jahren gemacht hätten, ist nicht richtig; vielmehr tritt dasselbe unter dem Namen Yao erst im 17. Jahrhundert auf. Erst 100 Jahre später lernten sie die Anwendung des Blau unter der Glasur kennen. Dieser Fortschritt erschien alsdann aber so wichtig, dass das so verzierte Porzellan für den ausschliesslichen Gebrauch des Königs zurückgehalten wurde. Niemand hatte das Recht, derlei Porzellangegegenstände zu erwerben, ja nicht einmal sie anzusehen! Im 13. Jahrhundert fing man an, die Porzellangefässe mit farbigem Grunde in Türkis, Gelb, Violett, ja sogar mit Malereien zu bedecken. Unter dem Kaiser Tsching-hoa (1465 bis 1488) entdeckte man das Verfahren, glasierte Porzellangegegenstände mit farbigen Verzierungen zu versehen, oft prachtvollen Malereien mit vorwiegendem Grün. In der 5. Periode (1723 bis 1726) kommt dann Purpur, Roth u. dgl. dazu; doch beginnt bereits gegen Ende dieser Periode der Verfall der keramischen Kunst Chinas. Immer aber ist das Material zu dem chinesischen Porzellan ausgezeichnet, während die Japaner sie in der Decoration ihrer Thongefässe und Fayencen weit überflügelt haben. Die prachtvolle Vasen liefert namentlich Satsuma.

Eintheilung der Thonwaaren. Nach der Beschaffenheit der gebrannten Masse (des Scherbens), unterscheidet man dichte und poröse Thonwaaren. Die dichten sind so stark erhitzt worden, dass ihre Masse halbverglast erscheint; sie sind zerbrüchlich, glasartig, durchscheinend, undurchdringlich für Wasser und geben am Stahle an. Die poröse Thonwaare ist in der Masse nicht verglast und daher locker; ihr Bruch ist erdig, ihre Masse zerreiblich, lässt in nicht glasiertem Zustande Wasser durchsickern und klebt an der Zunge. Die gebrannte Masse bleibt entweder rauh oder sie ist mit einer glasartigen Masse, Glasur, überzogen. Darnach kann man die Thonwaaren eintheilen in:

I. Dichte Thonwaaren. A. Porzellan. Nach Wagner (J. 1882) besteht das Porzellan aus einem thondefreien Glas, den Silicaten Al_2O_3 , 2SiO_2 und Al_2O_3 , 3SiO_2 nebst übermässiger Kieselsäure. Man unterscheidet folgende 3 Hauptgruppen:

1. Hartporzellan, welches auf Böttcher's Erfindung direct aufgebaut ist und (wenn auch nach Proc. schwankend) etwa 80 bis 75 Proc. Kaolinerde, 20 bis 25 Proc. Feldspath in der Masse enthält und mit einer aus Kaolin, Quarz, auch z. Th. Feldspath und Kalk bestehenden Glasur überzogen wird. Dieser Gruppe gehören die älteren Porzellane von Meissen, Berlin und Sèvres. Sèvres allerdings mit der Beschränkung, dass man dort als Glasur den natürlich vorkommenden Pegmatit von St. Yrieux anwendet. Diese Gruppe verlangt den höchsten Feuergrad im Brand, gibt sich als ein weisses, mässig durchscheinendes Porzellan von höchster Widerstandsfähigkeit sowohl gegen Schlag und Stoss, als gegen Temperaturwechsel oder der Einwirkung starker Säuren und Alkalien.

2. Quarzporzellane, das sind Porzellane, in denen etwa 20 Proc. des Kaolins durch Quarz in der Masse ersetzt sind und eine Glasur erhalten, die aus wechselnden Mengen von Feldspath, Kalkscherben und Quarz besteht. Die Quarzporzellane sind meist stark durchscheinend mit schon etwas glasigem Bruch; sie besitzen eine geringere Schwindung und brauchen einen niedrigeren Feuergrad im Gutbrand, als die der ersten Gruppe. Man spart an Brennholz und hat überhaupt eine leichtere Fabrikation; doch sind die Porzellane weniger widerstandsfähig und leichter zerstörbar, als die unter 1. aufgeführten. Diese Gruppe wird jetzt in den besseren privaten Porzellanfabriken Frankreichs, namentlich in Limoges, ferner in Oesterreich und besonders Nordböhmen, in neuerer Zeit auch in Deutschland hergestellt.

3. Die sog. Weichporzellane, welche weitere 20 bis 25 Proc. Thonsubstanz durch Flussmittel, wie Quarz und Feldspath, ersetzen, wohin das Seger-Porzellan, die *pâte nouvelle*, das chinesische und japanesische Porzellan zu rechnen ist; auch gehören dahin einige gleichwerthigere Porzellane aus deutschen Fabriken. Bei den Weichporzellanen war man in der Lage, die Scharfffeuerfarben des Steingutes benutzen zu können, namentlich das sog. Pinkrot, eine durch geringe Mengen von Chromsäure gefärbte Verbindung von Zinnoxid und Kalk, sowie die Oxyde des in der chinesischen Keramik stark angewendeten Kupfers. Die beabsichtigte Schaffung der kupferrothen Porzellane, welche schon (wenn auch erfolglos) von den ältesten Keramikern auf Hartporzellan versucht worden ist, rief wohl in erster Linie das Bedürfniss nach einer flüssigen Masse und Glasur hervor, nachdem die Untersuchung der Chinaporzellane ihren geringen Thonerdegehalt ergeben hatte.

B. Steinzeug. Masse dicht, klingend, feinkörnig, nur an Kanten oder kaum durchscheinend, weiss oder gefärbt. Feines weisses Steinzeug ist nur durch die mangelnde Durchscheinheit äusserlich von dem Porzellan unterschieden.

II. Thonwaaren mit porösen Scherben. A. Feine Fayence mit durchsichtiger Glasur. Masse erdig, an der Zunge hängend, undurchsichtig, etwas klingend, durchsichtiger, bleischer, auch Borax, Feldspath u. s. w. enthaltender Glasur.

B. Fayence mit undurchsichtiger Emailglasur (auch Steingut genannt). Masse aus Töpferthon oder Thonmergel, mit undurchsichtiger weisser oder gefärbter zinnhaltiger Glasur (Email). Hierher gehören die Majoliken und emailirten Fayencen des Mittelalters, Delfter Waare u. s. w.

C. Gemeine Töpferwaare. Masse gewöhnlicher Töpferthon oder Thonmergel und stets röthlich gefärbt, weich und porös.

D. Ziegel, Terracotten, Backsteine, feuerfeste Steine (Tiegel, Röhren, Krüge u. s. w.). Masse erdig, immer gefärbt (brennt sich nicht weiss), porös, leichtflüssig, wenig klingend und undurchsichtig. Glasur nur ausnahmsweise.

Hartig (J. 1888) bezeichnet mit:

A) Irdenwaare, jedes unglasirte, nicht lackirte, undichte Erzeugniss aus farbiggebranntem Thon;

B) Lackwaare, jede unglasirte, lackirte, im Scherben undichte farbiggebrannte Thonwaare;

C) Verglühgut, jedes unglasirte, undichte Erzeugniss von weissgebranntem Thon;

D) Schmelzwaare, jede glasirte Thonwaare von farbiggebranntem undichten Scherben;

E) Steingut, jede glasirte Thonwaare von weissgebranntem undichten Scherben;

F) Klinkerwaare, jedes unglasirte dichte Erzeugniss aus farbiggebranntem Thon;

G) Steinzeug, jede glasirte Thonwaare von farbigdichtem Scherben;

H) Biscuit-Porzellan, jedes unglasirte dichte Erzeugniss aus weissgebranntem Thon;

I) Glasur-Porzellan, jede glasirte Thonwaare von dichtem weissen Scherben.

I. Porzellan. Das echte Porzellan ist zusammengesetzt aus einem Gemenge von Kaolin mit Feldspath als Flussmittel, welchem bisweilen Quarz, Kreide oder Gyps zugesetzt werden.

Rohstoffe der Porzellanfabrikation. Kaolin, Feldspath und Quarz lassen in unfühlbaren Staub verwandelt werden. Nach dem Zerkleinern wird gesiebt und geschlämmt. Die in der Berliner Porzellanmanufactur angewendete Masse besteht aus Kaolin und Feldspath, ohne Zusatz eines sonstigen Flussmittels. Ferner:

Nymphenburg		Wien		Meissen	
Kaolin von Passau	65	Kaolin von Zedlitz	34	Kaolin von Aue	18
Sand	4	Kaolin von Passau	25	Kaolin von Sosa	18
Quarz	21	Kaolin von Unghvar	6	Kaolin von Seilitz	36
Typs	5	Quarz	14	Feldspath	26
Biscuitscherben	5	Feldspath	6	Scherben	2
		Scherben	3		

Segger untersuchte die Zusammensetzung feiner Massen aus 4 Porzellanfabriken, welche wegen ihres grossen Betriebes und ihrer vorzüglichen Producte als hervorragend bezeichnet werden können. Die mit A und B bezeichneten Massen werden in zwei französischen Fabriken verarbeitet, die Massen C und D in einer belgischen, und zwar erstere für feine, letztere für gewöhnlichere Waare, während die Masse E aus einer deutschen Porzellanfabrik stammt.

Bestandtheile	Gesamt A	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Gesamt B	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Gesamt C	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Gesamt D	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)	Gesamt E	Durch Schwefelsäure nicht zersetzbar (Quarz + Feldspath)
Kieselsäure	61,71	29,87	67,45	43,24	65,92	37,87	61,70	29,97	64,25	40,79
Thonerde	26,69	1,39	21,59	1,89	23,32	2,14	27,01	0,74	21,46	1,78
Stannoxyd	1,14	0	0,59	0	0,59	0	0,61	0	0,54	0
Alumina	Spur	0	0	0	Spur	0	0,65	0	2,38	(2,38)
China	0,06	0	0,51	0	0,22	0	0,25	0	Spur	0
Eisen	1,30	1,01	1,92	1,26	1,48	1,43	1,32	0,50	1,97	1,09
Chlorsäure	—	—	0,24	—	0,60	—	0,67	—	1,03	0
Fluorwasser, org. Subst.	0	0	0	0	0	0	0	0	1,99	(1,99)
	9,24	0	7,23	0	7,24	0	8,11	0	6,12	0
	100,14	32,27	99,53	46,39	99,37	41,44	100,32	31,21	99,74	43,66
Thonsubstanz		67,73		53,61		58,56		68,79		51,97
Quarzpulver		24,63		36,66		30,36		27,38		34,50
Feldspath		7,64		9,73		11,08		3,83		9,16
Fluor. Kalk		0		0		0		0		4,37

Die Masse A wird nur durch Zusammenschlämmen und Sieben der Rohstoffe, wie sie die Natur liefert, gewonnen. Sie besteht aus dem an Feldspathreichtum reichen geschlämmten Kaolin von St. Yrieix, einem fetten und einem feinsandigen Thon; ein Zusatz von Feldspath als solchem oder gemahlener Kieselsäure als Quarz, Flint oder Sand findet nicht statt. Für die Masse B wird Kaolin und plastischer Thon unbekannten französischen Ursprunges, die einen Zusatz von gemahlenem norwegischen Feldspath und von reinem Quarzsand erhalten. Für die Massen C und D wird englischer Kaolin (*China-clay*), plastischer Thon aus Belgien, gemahlener englischer *Cornish stone* und Feuerstein von Dieppe verwendet. Der Unterschied der Massen besteht darin, dass die erstere reicher an Kaolin und *Cornish stone*, die zweite reicher an plastischem Thon ist. Das aus den Massen dargestellte Biscuit ist bei allen reinweiss und mit Ausnahme der Masse A, welche am wenigsten widerstandsfähig erscheint, mit einer Stahlklinge nicht anfeilbar. Die Masse B scheint unter den übrigen die härteste und klingendste zu sein. Die durch Schwefelsäure zersetzbare Thonsubstanz ist bei allen 5 Porzellanmassen wesentlich gleich.

zusammengesetzt (vgl. J. 1880, 481; 1881, 480). Die Massen zu chinesischem und japanischem Porzellan sind eisenfrei (vgl. J. 1880, 485; 1890, 753).

Die Masse des neuen Sèvresporzellans (*la pâte nouvelle de Sèvres*) besteht nach V (J. 1894) aus

Kaolin	38
Feldspath	38
Quarz	24

und die Glasur aus

Sand	43
Kreide	33
Biscuit der neuen Masse	24

Nachdem aus den Setzbottichen das Wasser abgelassen worden ist und die Masse sich mit Brei mit 44 bis 56 Proc. Wasser abgeschieden hat, muss sie auf den knetbaren Zustand (mit 25 Proc. Wasser) gebracht werden. Dieses geschieht durch Trocknen an der Luft oder auf einer porösen Unterlage, am besten aber durch Filterpressen.

Die Gleichförmigkeit der Masse erreicht man durch Kneten; die Plasticität wesentlich befördert, wenn man dieselbe an einem feuchten Orte längere Zeit sich selbst überlassen lässt, wo dann eine Art Fäulniss eintritt. Zur Beförderung derselben wendet man Jauche oder Moorwasser (mitunter auch Rübenmelasse) an. Nach Salvétat treten bei der Fäulniss der Porzellanmasse reichliche Mengen von Schwefelwasserstoffgas auf, wahrscheinlich durch Reduktion des schwefelsauren Kalkes zu Schwefelcalcium und Zerlegung desselben durch Kohlensäure. Die eintretende schwarze Färbung der Masse und ihr Weisswerden an der Luft ist eine Folge der Bildung von schwarzem Schwefeleisen, welches an der Luft sich zu Eisenvitriol oxydirt und mit den Waschwässern entfernt wird. Die hinreichend abgelagerte und wieder weiss gewordene Masse wird in feine Späne geschnitten, die von den Massearbeitern wieder zusammengeschnitten und zu Ballen geknetet werden.

Das Formen geschieht durch Drehen auf der Töpferscheibe, oder mit Hilfe von Formen. Die Töpferscheibe (Drehscheibe) besteht in ihrer einfachsten Form aus einer senkrechten eisernen Achse, einer oben darauf befestigten wagrechten hölzernen Scheibe, auf welcher die Masse gedreht wird, und einem unten angebrachten Schwungrade. Der Dreher hält die Daumen in den Mittelpunkt und drückt abwärts, so entsteht eine Höhlung, welche sich erweitert, sobald er die Daumen entfernt, und eine glockenähnliche Gestalt annimmt, sobald er die Daumen wieder nähert. Die Hände werden durch Eintauchen in Schlicker (in Wasser fein zertheilte Porzellanmasse) schlüpfrig erhalten. Die Masse wird entweder direct auf der Holzscheibe oder auf einer Unterlage von Gyps, welche mittels Schlicker auf der Scheibe befestigt ist, gedreht. Der Dreher vollendet die Form mit Hilfe des Steges, einer Art Lehre aus Eisen, Schiefer oder Holz, deren Form sich nach der Art des herzustellenden Gegenstandes richtet. Hierauf schneidet er das geformte Stück mit Hilfe eines feinen Messingdrahtes von der Scheibe ab und bringt es auf ein Brett, um es trocknen zu lassen.

Mit Formen: a) durch Pressen und mit Anwendung von trockener Masse; b) mit weicheigartiger Masse, oder c) durch Giessen mit flüssiger Masse. Gewöhnlich wendet man Formen von Gyps an. Man unterscheidet Ballenformerei und Schwartenformerei. Nach der ersten Art wird die Porzellanmasse in Stücken von der geeigneten Grösse, die von dem Ballen abgeschnitten werden, entweder so in die Form eingepresst, dass das Stück eine gleichmäßige Scheibenstärke erhält. Man legt dann, wenn die Form aus zwei Hälften besteht, die beiden Hälften auf einander und vereinigt durch Druck die beiden geformten Hälften. Teller, Tassen und ähnliche Hohlgefässe formt man mit Hilfe von Schwarten, worunter man flache, d. h. ohne Blätter von Porzellanmasse versteht, welche man durch Schlagen mit einem hölzernen, mit Schafleder überzogenen Hammer oder durch Auswalzen erzeugt. — Das Formen von Porzellangegenständen durch Giessen aus dickem Massebrei beruht gleichfalls auf der Eigenschaft der Gypsformen, Wasser aufzunehmen und auf diese Weise die Porzellanmasse fester zu machen (J. 1885, 601). Die zum Giessen bestimmte Porzellanmasse wird mit Wasser zu einer dünnen Schlempe angerührt, welche keine Luftblasen und keine Knoten enthalten darf. Sie wird in einen Behälter gebracht, von wo aus sie in die Formen gegossen werden kann, welche auf der inwendigen Fläche mit Hilfe eines Pinsels mit einer dünnen Schicht von Masse überzogen wurden. Man füllt die Form mit dem Massebrei an, wobei dafür zu sorgen ist, dass die Luft aus der Form entweichen kann. Nachdem durch Absaugen von Wasser eine dünne Massenschicht entstanden ist, giesst man die flüssige Masse ab und füllt neue Masse nach, was so oft wiederholt wird, bis die gewünschte Wanddicke erreicht ist. Man stellt so Porzellanröhren und Porzellanretorten dar; meist ist noch ein Abdrehen, Ausbessern, Verziern durch Guillochiren und endlich ein Ansetzen von besonders geformten Theilen, z. B. Henkeln, nothwendig.

Gewisse Porzellanarbeiten werden aus freier Hand gefertigt, z. B. die Sculpturarbeiten und die Anfertigung von Blumen.

Nachdem die Porzellanwaaren geformt und durch das Abdrehen u. s. w. vollendet worden sind, werden sie bei gewöhnlicher Temperatur im Schatten langsam getrocknet.

Glasur und Scherben. Abgesehen von den Fehlern, welche durch ungenügende Bearbeitung des Thones, mangelhafte Mahlung der Glasuren, ungleichmässige Mischung der Glasurbestandtheile, durch Fehler beim Angiessen, durch Einwirkung der Gase und andere Ursachen entstehen, bleiben noch drei Glasurfehler übrig¹⁾, welche von der Ausführung dieser Behandlungen vollständig unabhängig sind und wesentlich in der physikalischen und chemischen Beschaffenheit der Scherbenmaterialien einerseits und der Glasur andererseits begründet sind, nämlich das Abblättern der Glasur, das Haarrissigwerden und das gewaltsame Abspringen der Glasur, welches vielfach zu gleicher Zeit mit Zertrümmerung des Scherbens verknüpft ist.

Der Fehler des freiwilligen Abfallens ist zumeist darauf zurückzuführen, dass eine mangelhafte Haftung zwischen Glasur und Scherben stattgefunden hat dadurch, dass aus irgend einem Grunde Stoffe zwischen Glasur und Scherben zwischengelagert sind, die durch die chemische Einwirkung beider nicht zerstört werden, so dass eine unmittelbare Berührung nicht stattfinden konnte. Es kann dies z. B. hervorgerufen werden durch Thonstaub, durch Flugasche u. dgl., welche bei einer bestimmten Zusammensetzung der Glasur nicht gelöst werden und gewissermassen eine trennende Schicht bilden. Das Haften der Glasur auf dem Scherben setzt immer voraus, dass in mehr oder weniger hohem Grade eine chemische Einwirkung der Glasurbestandtheile auf den Scherben stattgefunden hat, dass also der Scherben von der Glasur angefressen worden ist. Ein solches Anfressen wird sich leichter vollziehen, wenn die Glasbildung auf dem Scherben selbst stattfindet, weniger leicht, wenn ein fertig gebildetes neutrales Glas auf den Scherben gebracht wird. Dieses freiwillige Abfallen kommt daher hauptsächlich dort vor, wo ein fertig geschmolzene Fritten ohne irgend welchen Zusatz als Glasur aufträgt, z. B. bei der Fayence, wo das fertig gebildete Zinnemail auf den Scherben aufgetragen wird.

Das Berliner Porzellan (S. 741) besteht wesentlich aus an Thonerde freiem Glase und Silicate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$; d. h. es ist überhaupt wie ein Glas zusammengesetzt, nur mit einer grossen Menge von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, dass es nicht transparent und flüssig wird. Nun aber zeigen Versuche von Bischof, dass das genannte Thonerdesilicat bei der Weissgluthitze sich versirt; es ist also anzunehmen, dass es mit dem übrigen Glase innig zusammenschmilzt zu einer homogenen, gleichartigen Masse, jedenfalls viel inniger als das 2fache Silicat im Meissener Porzellan. Daraus erklärt es sich auch wohl, dass im Dünnschliffe das Berliner Porzellan ein ganz gleichmässiges Aussehen hat ohne Ausscheidungen, während das Meissener Porzellan gleichmässig vertheilte Krystalle in einer Glasmasse zeigt. Da ferner das Berliner Porzellan dieselben Silicate wie die Gläser enthält, so muss die Vereinigung von Glasur und Scherben eine höchst innige sein und beide werden an der Berührungsstelle, indem die Glasur in den Scherben eindringt, einen ganz allmählichen Uebergang bilden, der gewissermassen ein Ideal von Glasur- und Scherbenverbindung ist. Dieser besondere Umstand ist vielleicht der Grund, weshalb das Berliner Porzellan einen so hohen Ruf bei den Chemikern hat. Nicht nur, dass hier Glasur und Scherben von solcher Zusammensetzung sind, wie sie die höchste Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen erfordert, sondern die vollkommene Gleichartigkeit der Zusammensetzung bewirkt die innige Verbindung von Glasur und Scherben bewirken es auch, dass bei noch so häufigen Temperaturwechseln u. s. w. keine Lockerung des Zusammenhanges, keine Haarrisse entstehen können.

Das Haarrissigwerden und das gewaltsame Abspringen der Glasur erklären sich durch ungleiche Ausdehnung des Scherbens und der Glasur. Zieht sich die Glasur stärker zusammen als der Scherben, so gibt es Haarrisse, zieht sich der Scherben stärker zusammen, so springt die Glasur ab. — Wenn man nun zur Vermeidung dieser Fehler eine bestimmte Glasur festhält und verändert nach verschiedenen Richtungen die Beschaffenheit des Scherbens, oder hält den Scherben fest und verändert die Beschaffenheit der Glasur nach bekannten Richtungen, so kann man aus den dabei auftretenden Erscheinungen Schlüsse ziehen, in welcher Richtung sich die Ausdehnung des Scherbens und der Glasur durch die vorgenommenen Abweichungen verändert. Bekanntlich hat der Brand des Scherbens einen grossen Einfluss auf die Haltbarkeit der Glasur aus. In der Regel wird bei schwachem Brand eine Glasur haarrissig; bei stärkerem Brande nimmt die Haar-

1) J. 1880, 492; 1881, 508; 1882, 610; 1883, 609; 1884, 653; 1896, 714.

rissigkeit ab, um schliesslich vollständig zu verschwinden, weil nun die Ausdehnungscoefficienten zwischen Glasur und Scherben gleich sind. Im Allgemeinen nimmt mit der Stärke des Brandes der Ausdehnungscoefficient des Scherbens zu. (Vgl. S. 724.)

Zur Beseitigung der Haarrissigkeit oder Absprengung der Glasur soll man die Glasur schwerflüssig machen, den Scherben stärker brennen oder reicher an Quarz machen, Quarz feiner nehmen, oder den Feldspathgehalt verringern. Beim Abreissen der Glasur kann man dadurch zu einer haltbaren Glasur kommen, dass man statt der schwerer schmelzbaren Glasuren leichter schmelzbare Glasuren nimmt. Der Scherben kann dahin geändert werden, dass der Thongehalt vermehrt, der Quarzgehalt verringert, dass gröberer Quarz zugesetzt, der Feldspathgehalt erhöht, oder dass schwächer gebrannt wird. Schliesslich ist noch zu bemerken, dass Glasuren im Allgemeinen um so stärker und früher haarrissig werden, je dicker sie liegen. Je dünner die Glasurschicht, desto länger kann sie rissefrei erhalten werden; aber der Bruch tritt immer eintreten und man kann die Glasurrissigkeit nicht dadurch heben, dass man die Glasur dünn legt.

Farbige Porzellanglasuren werden bis jetzt wenig angewendet, weil bei den hohen Temperaturen der Porzellanöfen und bei der bald oxydirenden, bald reducirenden Beschaffenheit der Brenngase schwierig ist, bestimmte Farben mit Sicherheit aus dem Brande hervorgehen zu lassen. Die auf Porzellan gewöhnlich angewendeten Glasuren entsprechen meist der Formel $RO \cdot 1 \text{ bis } 1,25 Al_2O_3 \cdot 10 \text{ bis } 12 SiO_2$. Um farbige Glasur herzustellen, fügt man der farblosen Glasur entweder farbige Metalloxyde zu, oder man ersetzt die farblosen Flussmittel nach äquivalenten Verhältnissen durch färbende Metalloxyde. Das erste Verfahren ist nur dann anwendbar, wenn die zugesetzten Metalloxyde ein starkes Färbungsvermögen haben, so dass sie nur in geringen Mengen zugesetzt zu werden brauchen, weil sie als Flussmittel wirken und die angegebene Normalformel erheblich verrücken können. Die Folge des Zusatzes färbender Metalloxyde ist Haarrissigkeit der Glasur, welche um so empfindlicher beim Porzellanbrennen wirkt, als sie meist von einem Loslösen der Glasurschicht vom Scherben begleitet ist. Das zweite Verfahren ist das richtigere, in so fern dabei die Normalformel nicht geändert wird, also auch ein Haarrissigwerden der Glasur nicht vorkommt. Da aber ein Theil der farblosen Flussmittel, deren Gesamtmenge selbst nur 8 bis 11 Theile auf 100 Theile der Glasur beträgt, durch färbende ersetzt werden darf, so ist hier auch nur ein geringer Spielraum gegeben. Der Anwendung farbiger Glasuren für Hartporzellan tritt noch ein Umstand hindernd entgegen, dass es ohne reducirende Flamme kaum gar zu bekommen ist, so dass nur Kobaltoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd, Gold, Platin und Iridium übrig bleiben. (Vgl. J. 1888, 800 u. 812.)

Bei der Glasur des Seger-Porzellans, welche der Formel $RO \cdot 0,5 Al_2O_3 \cdot 5 \text{ bis } 6 SiO_2$ entspricht, kann ohne Schaden mehr färbendes Metalloxyd in die Glasur eingeführt werden, ohne dass sie ein Blindwerden durch sich ausscheidendes Metalloxyd zeigt. Der Hauptvorteil dieser Glasuren besteht aber darin, dass sie sich auch in einer oxydirenden Flamme brennen lassen; man kann daher auch Kupferoxyd, Nickeloxyd, Uranoxyd u. dgl. anwenden. Verfährt man bei Herstellung der farbigen Glasuren auf die Weise, dass man in die Glasur für Kalk äquivalente Mengen von Monoxyden, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Kupferoxyd, für Thonerde die färbenden Sesquioxyde, Chromoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyd und Uranoxyd einführt, so erhält man eine Farbenscala, deren Glieder nicht nur unter sich eine gleiche chemische Constitution aufweisen, sondern auch nahezu denselben Schmelzpunkt besitzen, sich also in einem Feuer brennen lassen. Bemerkenswerth ist noch, dass sich auf diesem Porzellan auch das chinesische Kupferroth herstellen lässt, was bisher nur in Nanking möglich war (vgl. J. 1884, 682). Seger beschreibt die Herstellung der kupferrothen Glasur (J. 1890, 762). — Aventurinähnliche Glasuren werden mit Eisenoxyd und Kupferoxyd erzeugt (J. 1890, 766; 1896, 704). — Kaga-Roth wird durch Eisenoxyd erzeugt (J. 1888, 811), Rose-Dubarry mit Kaliumdichromat (J. 1888, 812).

ürkisblaue Glasuren mit 8 Proc. Kupferoxyd unter Zusatz von Zinkoxyd (J. 1895, 697).

In Meissen besteht die Porzellanglasur aus

Quarz	37 Th.
Kaolin von Seilitz	37
Kalk von Pirna	17,5
Porzellanscherben	8,5

In der Berliner Porzellanfabrik setzt man die Glasur zusammen aus

Kaolin von Morl (bei Halle) . .	31 Th.
Quarzsand	43
Gyps	14
Porzellanscherben	12

Versuche von Hecht (J. 1897) mit folgenden Glasuren

Hartporzellan-Glasur: $\begin{matrix} 0,3 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,7 \text{ CaO} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 10 \text{ SiO}_2 \end{matrix} \right.$

stehend aus:

0,3 K ₂ O 0,3 Al ₂ O ₃ 1,8 SiO ₂	= 167,1 Feldspath
0,7 CaCO ₃	= 70,0 Marmor
0,4 Al ₂ O ₃ 0,8 SiO ₂	= 89,2 Zettlitzer Kaolin (gebrannt)
0,3 Al ₂ O ₃ 0,6 SiO ₂ 0,3 H ₂ O	= 77,7 Zettlitzer Kaolin (ungebrannt)
6,8 SiO ₂	= 408,0 Sand von Hohenbocka

Seger-Porzellan-Glasur: $\begin{matrix} 0,3 \text{ K}_2\text{O} \\ 0,7 \text{ CaO} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \\ 4 \text{ SiO}_2 \end{matrix} \right.$

stehend aus:

0,3 K ₂ O 0,3 Al ₂ O ₃ 1,8 SiO ₂	= 167,1 Feldspath
0,7 CaCO ₃	= 70,0 Marmor
0,2 Al ₂ O ₃ 0,4 SiO ₂ 0,2 H ₂ O	= 51,8 Zettlitzer Kaolin (ungebrannt)
1,8 SiO ₂	= 108,0 Hohenbockaer Sand

haben, dass sowohl die Seger-Porzellan- wie die Hartporzellan-Glasur auf einer ganzen Reihe von Massen hält, und zwar halten die Porzellanglasuren um so eher, je höher der Gehalt an Thonsubstanz in den Massen ist und je mehr von der Thonsubstanz einem plastischen Thon entnommen ist.

Das Auftragen der Glasur kann geschehen 1) durch Eintauchen, 2) durch Bestäuben, 3) durch Begiessen, 4) durch Verflüchtigen.

Das Porzellan wird vor dem Glasiren einem schwachen Brand, dem Verglühen unterworfen. Die mit Wasser gemahlene Glasur wird mit Wasser zu einem dünnflüssigen Teig anrührt; taucht man ein verglühtes Geschirr in die Glasurbrühe, so wird ein Theil des Wassers in der porösen Masse rasch aufgenommen und das in dem Wasser vertheilte Glasurmehl bleibt auf der Oberfläche des Porzellans als eine gleichmässige Schicht zurück.

Das Glasiren mittels Bestäuben findet nur bei gröberen Waaren Anwendung. Man streut über die frisch geformten noch feuchten Waaren Bleiglätte oder Mennige, zuweilen nur Bleiglänzpulver (Glasurerz); es bleibt alsdann eine Schicht davon auf der feuchten Oberfläche zurück. Diese Pulver liefern das Bleioxyd, die Masse die Kieselsäure und die Thonerde, welche zur Bildung der Glasur erforderlich ist.

Das Glasiren durch Begiessen findet bei Geschirren Anwendung, welche keine Porosität mehr besitzen. Derartige Geschirre sind das Frittenporzellan und das englische Porzellan. Das Glasiren durch Begiessen kommt aber auch vor bei dem gewöhnlichen Kupferzeug und bei einigen Arten von Fayence. Man giesst die Glasurbrühe in oder auf die zu glasirenden Waaren, indem man sie durch Schwenken überall auszubreiten sucht. Durch dieses Glasirverfahren hat man die Möglichkeit, das Innere eines Gefässes mit einer anderen Glasur als die äussere Fläche zu versehen. So sind z. B. viele Fayencen inwendig weiss und auswendig blau glasirt.

Das Glasiren durch Verflüchtigung wird dadurch ausgeführt, dass man gegen das Ende des Brandes in dem Ofen einen salzigen oder metallischen Dampf (meist Chlornatrium) einleitet, der sich mit der Kieselsäure der Masse zu einem wirklichen Glase verbindet. In neuerer Zeit verwendet man vielfach die Borsäure zum Glasiren. — Bei feinem Steinzeug, welches in Kapseln eingesetzt gebrannt wird, überzieht man die innere Fläche der Kapseln mit den Stoffen,

durch deren Verflüchtigung eine Glasur auf den eingesetzten Gefässen sich bilden soll. Eine gebräuchliche Mischung zum Glasiren der inneren Kapselfläche besteht aus Potasche, Bleiglätte und Kochsalz. Während des Brennens verflüchtigt sich Kochsalz und Chlorblei, welche mit der Kieselsäure der Geschirrmasse sich zu einer Glasschicht verbinden.

Kapseln. Aus Porzellanmasse hergestellte Gegenstände und überhaupt feinere irdene Waaren dürfen beim Brennen nicht der freien Einwirkung der Flamme ausgesetzt sein, weil Flamm-Asche und Rauch eine Verunreinigung derselben bewirken würde; man muss sie deshalb in eine Umhüllung brennen, welche zu diesem Zwecke eigens aus Thon verfertigt und Kapsel oder Kasette genannt wird. Man fertigt die Kapseln aus Scharmotte. In die Kapsel legt man zuerst eine eben geschliffene Platte aus Kapselmasse (Pumbse) und stellt erst auf diese Porzellan.

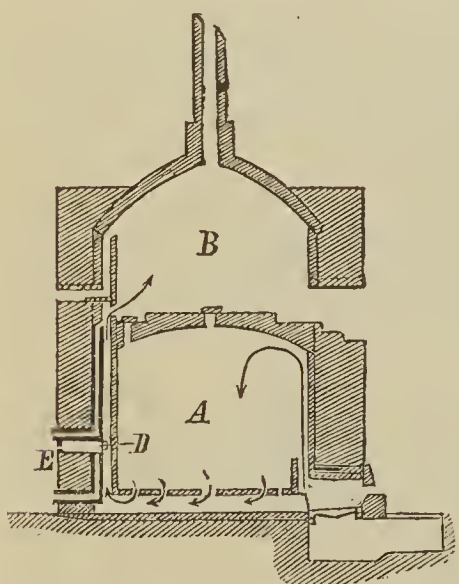
Brennen des Porzellans. Das Brennen des Porzellans zerfällt in das Vorglühen und in das Glattbrennen, wodurch die Porzellanwaaren gargebraut werden und zwar Masse und Glasur zu gleicher Zeit.

Porzellanofen. Die eingekapselte Waare wird in Stößen in den Ofen eingesenkt. Der alte Porzellanofen ist ein stehender Flammofen mit drei Geschossen und fünf Feuerungen mit Holzfeuerung eingerichtet. Die beiden unteren Geschosse dienen zum Gar-, Glas- oder Starkbrennen des Porzellans; das obere Geschoss, die Krönung genannt, dient zum Rohbrennen. Am Boden der beiden unteren Abtheilungen sind die fünf Feuerungen angebracht.

Die Heizung geschieht zuerst in den unter den Feuerungen befindlichen Feuerkammern, indem man etwas Holz darin anzündet. Ist durch dieses schwache Feuer, das Flattirfeuer (Vorfeuer), die Waare bis zum starken Rothglühen erhitzt worden, so beginnt man das Scham- oder Gut- oder Glattfeuer. Nachdem der Ofen weissglühend ist, öffnet man die Probeöffnung, nimmt die Probescherben heraus und beurtheilt den Schmelzgrad ihrer Glasur. Das Gutbrennen dauert 17 bis 18 Stunden; man verschliesst dann den Ofen und lässt ihn erkalten, wozu 3 bis 4 Tage erforderlich sind. Zum Gelingen des Porzellanbrennens ist nicht nur eine sehr hohe Temperatur, nicht nur eine reichliche Entwicklung, sondern auch eine bestimmte chemische Beschaffenheit der Flamme Bedingung, insofern letztere von wesentlichem Einfluss auf die Farbe des Productes ist, so dass häufige Gasanalysen (S. 55) zu empfehlen sind.

Der Porzellanbrennofen von Unger (J. 1899), aus Unterofen *A* (Fig. 576) und Oberofen *B* bestehend, dient zum Brennen von weissem Porzellan u. dgl. mit reducirter

Fig. 576.



Flamme und darauf folgender Rauchverzehrung. Im unteren Luftkanal, welcher nahe dem Boden ansaugt, öffnet sich innen bei dem Schauloch *E*, der obere saugt nach über diesem Schauloch *E* an und öffnet sich schräg gegen die Sohle des Oberofens *B*, wo durch den schräg liegenden kurzen Kanal das Feuer rauchfrei in denselben eintritt. Der aufsteigende Kanal *D* ist bis an die Wölbung des Oberofens *B* weitergeführt und wird durch einen Schammotteschieber oberhalb der Feuereinströmung in den Oberofen *B* geschlossen. Diese Platte, mit einem in die Oeffnung von aussen eingeführten Eisenhalter leicht verschiebbar, wird zurückgezogen, wenn die durch die Rauchverbrennung vermehrte Hitze im Oberofen *B* zu groß wird, damit die längst rauchlose Flamme nun oben an der Wölbung eintritt und durch Fächer in die dritte Etage und in den Schornstein oder von der zweiten Etage schliesslich in den Schornstein geht.

Die Einführung der Gasfeuerung zum Brennen des Porzellans hatte lange Zeit mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen, die indessen in jüngster Zeit durch Möller, Director der königl. Porzellanmanufaktur in Charlottenburg und durch Mendheim beseitigt wurden (vgl. S. 755). Der von letzterem construirte Po-

llangasbrennofen¹⁾ bewährt sich; die Waare wird überaus gleichförmig genannt, Verziehungen und Backrisse kommen selbst bei grossen Stücken selten vor und die Ersparnisse an Brennstoffen und Kapseln sind sehr bedeutend. Im Gasgenerator lässt sich jeder beliebige Brennstoff benutzen, während dies bei directer Feuerung nicht möglich ist. Da man im Gasofen Gas und Luft in jeder beliebigen Menge zur Verfügung hat, so hat man die Flamme ganz in der Gewalt, obgleich es nicht ganz leicht ist, die Mengen von Gas und Luft einander so anzupassen, dass weder ersteres, noch letzteres vorwaltet. Auch hier sind Gasanalysen erforderlich. (S. 57.)

Fehler der Porzellanmasse: Risse der Masse entstehen durch die kleinste Ungleichheit in der Zusammenziehung, zuweilen auch durch Aufsitzen des Porzellans auf einer Unterlage. Das Verziehen kann davon herrühren, dass entweder die Flamme zu stark auf gewisse Theile des Stückes wirkte, oder die Masse in Folge fehlerhafter Zusammensetzung zu schmelzbar war. Die Porzellanmasse ist so empfindlich gegen Druck, dass sie an einer nur etwas mehr gestrichelten Stelle weniger schwindet als an andern Stellen und man daher an einem auf der Scheibe gedrehten Stücke die Spirale sieht, nach welcher der Arbeiter beim Aufdrehen mit den Fingern in der Mitte gegen auswärts oder von unten nach auswärts gefahren ist. Dieser Fehler wird der Wund genannt. — Flecken können von Körnern der Kapseln herrühren, welche auf das darin befindliche Porzellan gefallen und darauf eingeschmolzen sind. Solche Stellen kann man zuweilen ausbessern. Häufig haben die Flecken in der Einwirkung des Rauches auf die Porzellanmasse ihren Grund und tragen dann dazu bei, dass das Geschirr dem Ausschuss beigesellt werden muss (vgl. J. 1883, 618). — Die gelbe Färbung, welche die Masse zuweilen während des Brennens annimmt, rührt theils von der Einwirkung des Rauches, theils auch von einer oxydirenden Einwirkung der Flamme her, welche das Eisen der Masse in Eisenoxyd überführt; bringt die Glasur zahlreiche Haarrisse in gewisser Regelmässigkeit, so nennt man solche Geschirre craquelirt.

Porzellanmalerei. Die Porzellanfarben sind gefärbte Gläser, welche durch Aufschmelzen (Einbrennen) auf die Porzellanmasse Festigkeit und Glanz erlangen. Zur Erzeugung jeder Farbe gehört das farbegebende Metalloxyd und der Fluss. Je nach ihrem Verhalten im Feuer theilt man die Porzellanfarben ein in Scharfffeuerfarben und Muffelfarben. Erstere enthalten färbende Oxyde, die vollkommen oder mindestens so feuerbeständig sind, dass sie die zum Scharfbrennen erforderliche Hitze unverändert ertragen. Man trägt sie unter der Glasur auf und schmilzt sie mit derselben. Da die meisten Metalloxyde bei der Temperatur des Scharfffeuers ganz oder zum Theil sich verflüchtigen und einen unreinen Ton geben, so sind die meisten Porzellanfarben Muffelfarben, welche stets nach dem Glasiren auf der Glasur aufgetragen und in der Muffel eingebrannt werden (vgl. J. 1884, 674). Die in der Porzellanmalerei angewandten Metallverbindungen sind folgende:

Eisenoxyd für Roth, Braun, Violett, Gelb und Sepia,
 Chromoxyd für Grün,
 Kobaltoxyd und Kalium-Kobalt-Nitrit für Blau und Schwarz,
 Uranoxyd für Orange und Schwarz,
 Manganoxyd für Violett, Braun und Schwarz,
 Iridiumoxyd für Schwarz,
 Titanoxyd und Antimonoxyd für Gelb,
 Kupferoxyd und Kupferoxydul für Grün und Roth,
 Ferrochromat für Braun,
 Bleichromat und Baryumchromat für Gelb,
 Platinchlorid und Platinsalmiak für Platinfarbe,
 Goldpurpur für Purpur und Rosenroth.

Von diesen Oxyden sind zu Scharfffeuerfarben anwendbar das Uranoxyd für Schwarz, das Kobaltoxyd für Blau, das Chromoxyd für Grün, das Mangan- und Eisenoxyd für Braun und Schwarz, das Titanoxyd für Gelb, Nickeloxyd für Olivengrün, Gold für Rosa, Iridium und Platin für Schwarz und Grau (vgl. J. 1888). Die meisten Metalloxyde, so das Eisenoxyd, das Chromoxyd, das Iridiumoxyd, besitzen schon von Hause aus den gewünschten Ton; diese werden nur mit dem Flussmittel zusammengerieben und als Farbe benutzt; einige Oxyde erlangen die verlangte Färbung erst, wenn sie durch Schmelzen in Silicate oder Borate übergegangen sind. So müssen z. B. Kobaltoxyd und Kupferoxyd erst mit Kieselsäure und Borsäure, Antimonoxyd mit

1) Vgl. Gustav Möller, Die neue Bauanlage der königlichen Porzellanmanufactur zu Berlin 1873.

dem Bleioxyd des Flusses zusammentreten, damit eine blaue, grüne oder gelbe Farbe sich bildet. Letztere Farben heissen *Schmelzfarben*, weil sie ihre Farbe erst erhalten, wenn sie mit Flussmittel zusammengeschmolzen werden, zum Unterschiede von den *Frittefarben*, die bei Verwendung ein Fritten vorausgehen muss, durch welches die Farbe in einen halbverglasztum Zustand versetzt wird. (Vgl. J. 1885, 595.)

Das Einbrennen der Farben bei den Muffel- oder Schmelzfarben geschieht in der Muffel aus Kapselmasse gefertigt, welche in dem Muffelofen zum Glühen erhitzt wird. Da die Muffelfarben stets auf der Glasur sich befinden, so lassen sich meist fühlbare Erhabenheiten wahrnehmen; da sie ausserdem gefärbte Bleigläser und deshalb weich sind, so unterliegen die Farben doppelt der Abnutzung — Uebelstände, die bei den Scharfffeuerfarben, als unter der Glasur liegend, nicht vorkommen.

Das zur Vergoldung angewendete Gold wird aus seiner Lösung in Königswasser durch Oxalsäure gefällt. Man wendet als Fluss basisches Wismuthnitrat an und verdünnt das Gold mit Quecksilberoxyd. Das Muschel- oder Malergold besteht aus den Schabinnen von der Bereitung des echten Blattgoldes. Die Vergoldung muss auf die von Fett vollständig befreite Fläche aufgetragen werden, weil sonst das Gold nicht haften würde. Das Einbrennen geschieht in der Muffel. Da das Gold dabei nicht schmilzt, sondern nur durch den schmelzenden Fluss auf das Porzellan befestigt wird, so zeigt es nach dem Brennen keinen Glanz (Mattgold), welcher erst durch das Poliren erhält. Bei der Meissner Vergoldung oder Glanzvergoldung (zuerst 1830 auf der k. sächs. Porzellanfabrik in Meissen angewendet) entsteht der Glanz während des Brennens selbst. Das hierzu angewendete Goldpräparat enthält 8 bis 16 Proc. Gold in Form von Goldchlorid, Goldsulfuret oder Knallgold, ausserdem meist kleine Mengen von Wismuth, um das Aufbrennen begünstigen.

Das Versilbern und Platiniren ist nur in geringer Ausdehnung üblich. Das Schwarzanlaufen der Versilberung auf Porzellan durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen kann man verhindern, wenn man vor dem Brennen auf das Silber eine sehr dünne Schicht Gold aufbreitet. Es entsteht dann eine weisse Legirung von Gold-Silber, welche beständig ist. Silber und Platin werden mit basischem Wismuthnitrat gemengt, aufgetragen und eingeschmolzen; werden nachträglich polirt. Glanzplatin und Platinluster erhält man durch Auftrag von Platinsalmiak mit Lavendelöl oder Schwefelbalsam und Einbrennen.

Lithophanien. Das Durchscheinende des Porzellans hat man zur Darstellung von Lithophanien oder Lichtbildern benutzt, in flache Gypsformen mit Reliefzeichnungen gepresste dünne und nicht glasierte Porzellanplatten, welche im durchfallenden Lichte in Folge der zweckmässig abgestuften Dicke Licht und Schatten der Figuren mit einer sonst unerreichbaren Wärme und Weichheit im Uebergange der Töne zeigen. — Bei Email ombrant oder Email de Rubelles oder Lithoponien sind die dunkelsten Stellen am meisten vertieft, daher die dünnsten, da das Bild nicht im durchgehenden, sondern im auffallenden Lichte betrachtet wird. Diese Gegenstände erhalten eingedrückte Vertiefungen, welche dann mit halbdurchsichtiger gefärbter Glasurmasse ausgefüllt werden, wobei die tiefsten Stellen dickere Schichten von Glasur aufnehmen und daher dunkler erscheinen als die erhabeneren Stellen, welche weniger mit Glasur bedeckt werden und dadurch heller bleiben. Derartige Sachen werden in prachtvoller Ausführung von Villeroy und Boch in Mettlach geliefert.

Das französische Weichporzellan, *porcelaine tendre*, wurde zuerst in Rouen im 17. Jahrh. hergestellt, seit 1756 in Sèvres. Nach Auffindung der Kaolinlager bei Alençon und St. Yrieix ging Sèvres zu Hartporzellan über und gab die Herstellung des Weichporzellans auf. Wegen der Schönheit und Bildsamkeit des Stoffes verdient dasselbe aber dennoch Beachtung. Lauth (J. 1888) erhielt dasselbe wieder mit Hilfe von Stas'schem Glas, welches besteht aus:

Kieselsäure	77,0
Natron	7,7
Kali	5,0
Kalk	10,3

Folgende Masse gibt ein gutes Frittenporzellan:

Sand	49,0	entsprechend	Kieselsäure	30,61
Stas'sches Glas	27,5		Thonerde	2,62
Kreide	16,7		Kalk	13,27
Weisse Erde von Dreux	6,8		Alkalien	3,80

Das Brennen geschieht bei ungefähr 1300°, bei welcher Temperatur die Masse dem Verziehen nicht ausgesetzt ist, wenn man die üblichen Vorsichtsmaassregeln in Bezug auf Einkapseln und Stützen der Stücke anwendet.

Dem französischen Porzellan steht nahe das Kryolithglas oder Heissgussporzellan.

Das englische Porzellan (und zum Theil auch der nordamerikanische *Ironstone*) besteht in der Masse aus plastischem Thon, aus Porzellanerde von Cornwall (sog. *china clay*), *Cornish stone*, Feuerstein und Knochenasche.

Couper fand in drei Sorten englischen Porzellans:

Kieselsäure	39,88	40,40	39,68
Thonerde	21,48	24,15	24,65
Magnesia	—	0,43	0,31
Kalk	10,06	14,22	14,18
Calciumphosphat	26,44	15,32	15,39
Alkali	2,14	5,28	5,79

Die Glasur besteht aus *Cornish stone*, Kreide, Feuerstein, Borax und Bleioxyd. Da die Glasur leichter schmelzbar ist als die Masse, so muss letztere im ersten, stärkeren Feuer gar gebrannt werden, ehe im zweiten kürzeren Feuer die Glasur aufgebrannt wird. Das englische Porzellan wird daher weniger haltbar und wird leichter rissig, als das harte; auf der anderen Seite ist die Masse des englischen Porzellans plastischer, bedarf zum Garbrennen wegen der überwiegenden leichtflüssigen Bestandtheile eines geringen Feuers und ist deshalb dem Verziehen beim Brennen weniger ausgesetzt. Auf dieser letzteren Eigenschaft beruht namentlich der Vorzug, dass die englischen Porzellane ohne Schwierigkeit mit geringer Scherbenstärke hergestellt werden können, während andererseits dieselben vermöge ihrer leichtflüssigen bleihaltigen Glasur die Anwendung der schönsten Farbentöne zu Verzierungen gestatten.

Parian und Carrara. Das parische Porzellan oder Parian (nach der durch ihrenarmor berühmten Insel Paros) ist unglasirtes Statuenporzellan von einer dem englischen Porzellan ähnlichen, aber strengflüssigeren Masse, weniger Fluss und mehr Kieselsäure enthaltend. Die Farbe der Masse zeigt einen etwas milden gelblichen Ton; die Oberfläche ist wachsartig und fettähnlich schimmernd. Die Zusammensetzung des Parians ist eine sehr verschiedene; manche Probe enthielt Calciumphosphat, andere Baryumsilicat, noch andere nur Kaolin oder Feldspath. — Carrara steht zwischen Parian und Steinzeug in der Mitte und ist weniger durchscheinend als Parian und von etwas weisserer Farbe.

Steinzeug. Die Masse ist dicht, klingend, feinkörnig, gleichartig, nicht an der Spitze hängend und somit undurchlassend für Feuchtigkeit. Die Masse ist halb verflüssigt, aber nicht aufgelöst wie bei dem Porzellan und nur an den Kanten oder kaum durchscheinend. Das feine weisse Steinzeug unterscheidet sich nur durch Abwesenheit der durchscheinenden Eigenschaft äusserlich von dem Porzellan. Das feine weisse Steinzeug besteht in der Masse aus plastischem, weiss brennendem, weniger feuerbeständigem Thon mit Zusatz von Kaolin und Feuerstein und einem feldspathartigen Mineral als Flussmittel. Die Glasur enthält Bleioxyd und Borax und ist durchsichtig. Das Flussmittel ist in dem Steinzeug stets in grösserer Menge vorhanden als in dem Porzellan und macht gewöhnlich mehr als die Hälfte des Gewichtes der Masse aus; das Steinzeug wird daher bei niedrigerer Temperatur gebrannt. Da die Masse zum Theil aus plastischem Thone besteht, so ist sie weit bildsamer als die Porzellanmasse (1893, 715).

Das weisse oder gefärbte unglasirte Steinzeug oder Wedgwood besteht in der Masse aus plastischem, weniger feuerbeständigem Thone, Kaolin, Feuerstein und *Cornish stone*, ist weit leichtflüssiger als Porzellan und erfordert daher einen geringeren Hitzegrad zum Brennen. Das farbige Steinzeug wird in der ganzen Masse, oder nur oberflächlich durch eine Auflegung mit einer Schicht von sog. Angussfarben gefärbt; das Angiessen geschieht besonders in den blauen und grünen Massen. Die gefärbten Wedgwoodwaaren sind unter den Namen *egyptian*, *Bamboo*, *Basaltgut*, *Biscuitgut*, *Jaspigut* u. s. w. bekannt.

Das gemeine Steinzeug gehört noch zu den Thongeschirren mit verglaste Masse, deren halbgeflossener Zustand jedoch nur durch eine stärkere Einwirkung des Feuers auf die

nicht vollständig feuerbeständige Thonmasse bewirkt wird. Die Masse besteht hauptsächlich aus plastischem Thone, zum Theil mit einem Gemengtheile, der sich im Feuer wenig oder nicht zusammenzieht und die Schwindung des Thones vermindert, z. B. feinem Sand oder gemahlten Scherben von gebranntem Steinzeug. Geschirre aus Steinzeug vertragen plötzlichen Temperaturwechsel schlecht und eignen sich deshalb nicht als Kochgeschirre, dagegen sind sie vortrefflich, wenn es sich um besondere Reinhaltung und eine gewisse chemische Beständigkeit der Masse oder um eine beträchtliche Stärke handelt. Daher ihre Anwendung zu Mineralwasserkrügen, Säureflaschen, Gefässen zu chemischem Gebrauche, Gefässen zum Einmachen der Früchte, Essig und Salz u. s. w. Die Farbe des gemeinen Steinzeuges ist meistens grau ¹⁾.

Steinzeug für grosse chemische Gefässe besteht aus (J. 1895):

Thon, fett	6
Thon, mager	11
Sand, weiss, fein	3
Pechstein, gemahlen	1,5
Feldspath, „	0,5

Steinzeug, feines, für chemische Geräthe:

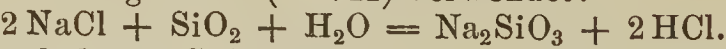
Thon, fett	6
Quarz, calcinirt, fein gemahlen	2,5
Pechstein, desgl.	1,75
Feldspath, desgl.	0,50

Meist wird weniger Werth auf eine absolute Säurebeständigkeit, als auf die physikalische Beschaffenheit und mechanische Widerstandsfähigkeit gelegt. So werden beispielsweise die Tourrils vorgezogen, welche einen guten Puff vertragen können, vorausgesetzt, dass der Scherben so dicht ist, dass die Säure nicht durchschwitzt. Chlortöpfe und Kühltischsollen wenig empfindlich gegen Temperaturwechsel sein. Drucktöpfe (Montejus) sollen widerstandsfähig gegen Druck sein. Alle Anforderungen, welche also an säurebeständige Gefässe gestellt werden, sind mehr physikalischer als chemischer Natur. Erst in neuerer Zeit wird auch eine grössere Säurebeständigkeit verlangt und besonders von Fabriken, welche die zu Glasstrümpfen erforderlichen seltenen Erden fabriciren. Diese Erden sollen möglichst frei von Kieselsäure und Thonerde sein, weil diese Stoffe die Dauer der Strümpfe beeinträchtigen. Die Frage, ob es wirklich säurefeste Gefässe gibt, ist zu verneinen, sobald thonhaltige Gefässe in Frage kommen. (J. 1897.)

Der zur Herstellung chemischer Apparate verwendete Steingutthon von Devonshire und Dorsetshire besteht aus:

Kieselsäure	72,23	74,34
Thonerde	23,25	20,32
Eisenoxyd	2,54	1,34
Kalk	Sp.	0,06
Magnesia und Alkalien	1,78	3,92

In der Regel wird die Salzglasur (S. 741) verwendet:



Nur zur Glasirung enghalsiger Gefässe wird eine eigentliche Glasurmischung verwendet. Empfohlen (J. 1891, 783) werden folgende:

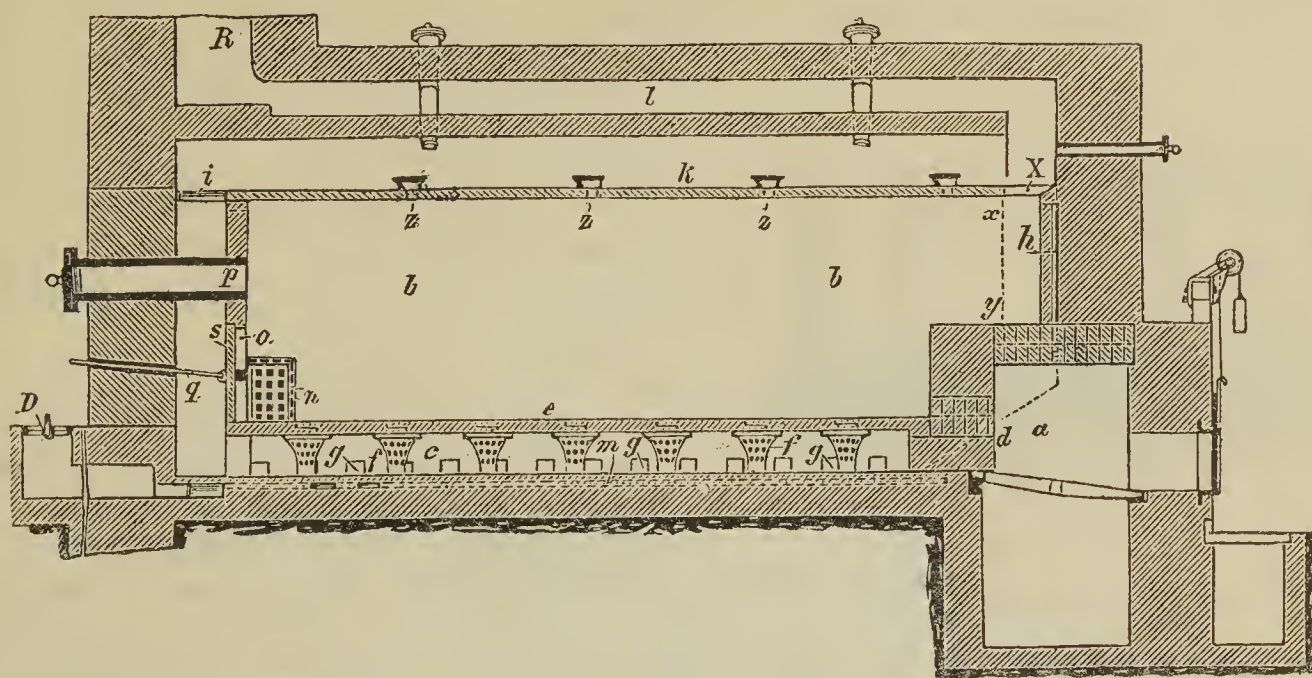
Kieselsäure	61,8	65,1
Kalk	13,5	13,7
Thonerde	10,8	13,1
Alkalien	11,1	7,2
Eisenoxyd	0,8	0,9

Brennöfen. Für gemeines Steinzeug und für gewöhnliche Töpferwaare verwendet man meist liegende Brennöfen. Das gemeine Steinzeug wird unmittelbar der Einwirkung des Feuers ausgesetzt (J. 1889, 809).

1) Wirthschaftlich wichtig sind die sog. Coblenzer Geschirre (aus Höhr, Grenzhausen, Baumbach im Krugbäckerland bei Vallendar). Man unterscheidet „Krugbäcker“, welche nur Krüge oder Mineralwasserflaschen liefern, von den „Kannebäckern“, welche sich mit der Fabrication von Bierseideln, Literkrügen und Haushaltungsgegenständen befassen.

Zum Brennen glasierter Thonwaaren ist nach Seidel (J. 1891) der Feuerherd *a* (Fig. 577) mittels eines Gewölbes überdacht, während der unter den eigentlichen Brennraum *b* des Ofens führende Kanal *c* an seinem dem Feuerherd zunächst liegenden Ende ebenfalls bei *d* gewölbt ist. Durch diese Wölbung bez. Einmündung wird erzielt, dass die Feuergase vor ihrem Uebertritt in Kanal *c* eine mehr-

Fig. 577.



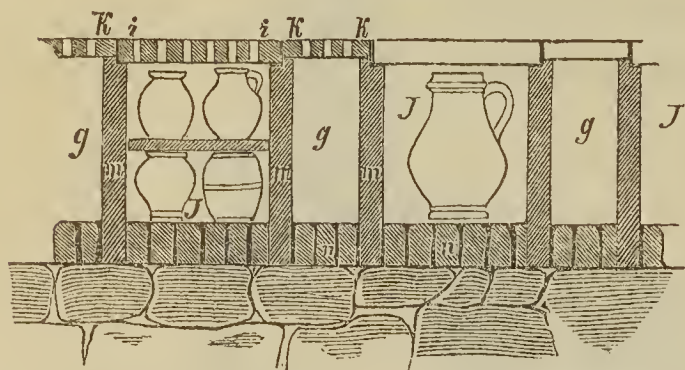
che Wirbelbewegung machen müssen. Der Kanal *c* wird durch eine aus einzelnen Platten zusammengesetzte Decke *e* abgedeckt, welche auf den mit Durchgangsöffnungen versehenen Trägern *f* ruhen. Zur Sicherung einer allseitigen Umspülung des Brennraumes sind am Boden des Kanals *c* und in den Seitenwänden genannten Raumes eine Anzahl von Durchgangsöffnungen *g* vorgesehen, durch welche die Heizgase in den den Brennraum umgebenden Spalt *h* übertreten können. Die durch den Spalt *h* hindurchgehenden Gase treten seitlich aus und ziehen in Gemeinschaft mit den durch den Kanal *c* streichenden Gasen über die Decke *k* des Brennraumes *b* nach dem Kanal *l* und dem Schornstein *R*. Letzterer kann sich auch unmittelbar an das verlorene Ende der Decke *k* anschliessen. Die in Folge der Umspülung der Heizgase aus dem in der Thonwaare enthaltenen Kalk und aus den Glasuren sich entwickelnden Salzdämpfe und anderen Niederschläge entweichen durch einen in der Decke *k* gelassenen Spalt *X*, der sich über die gesamte Breite des Brennraumes erstreckt.

Um einestheils dieses Abziehen der Salzdämpfe und anderen Niederschläge aus der Thonwaare, welche bis zu einer gewissen Höhe den Brennraum *b* anfüllt, zu beschleunigen, gleichzeitig aber von vornherein einen gleichmässigen Zug im Brennraum zu sichern, ist unterhalb des Kanals *c* ein im Zickzackwege hin- und hergeführter Luftkanal *m* in das Mauerwerk eingebaut, welcher Kanal in seinem vorderen Ende in einen luftdicht abschliessenden und regelbaren Deckel *D* endigt, an seinem anderen Ende in den Brennraum dergestalt mündet, dass die aus dem Kanal *m* austretende heisse Luft in mehreren Strahlen quer durch den Brennraum hindurchstreicht. Zu diesem Zweck ist die Austrittsmündung des Kanals *m* von einer mit durchbrochenen Wänden versehenen Haube *n* überdeckt, welche hinter einer mit gitterartigem Ziegelwerk *o* durchbrochenen Wand sich befindet. Die gitterartigen Durchgangsöffnungen sind für gewöhnlich von einer von aussen wegnehmbaren Platte *s* überdeckt. Zu bemerken ist noch, dass die Decke *k* mit einer Anzahl Abzugsöffnungen *z* versehen ist, welche durch Ofenkacheln, deren Rumpf an der einen Seite abgeschlagen ist, überdeckt werden, so dass die Salz-

dämpfe ebenfalls einen freien Ausgang finden, ohne dass die über die Decke *k* streichenden Gase in den Brennraum *b* eintreten können. Erkennt man durch Oeffnung des Schauloches *p*, dass die Waare in Rothglut übergegangen ist, so reisst man, nachdem man vorher den Deckel des Luftkanals *m* luftdicht abgeschlossen und verklebt hat, aussen durch Stange *q* den Stein oder die Platte *s* weg, so dass die reine und stark oxidirende Flamme aus dem Kanal *c* quer durch den Ofen geleitet wird.

Die Sohlenanlage für Steinzeugöfen von Merkelbach (J. 1887) besteht aus senkrecht eingemauerten Platten *m* (Fig. 578), welche so angeordnet sind, dass sie abwechselnd die Feuerkanäle *g* und die Räume *J* zum Einsetzen von Steinzeug zwischen sich lassen. Auf diese stehen die durchlöchernten Platten *i* und Kehlsteine *k* aufgelegt, um eine Unterlage für das weiter einzusetzen des Steinzeug zu bilden.

Fig. 578.



Man führt das Glasiren meist dadurch aus, dass man, wie S. 741 erwähnt, während Brennens Kochsalz in den Brennofen wirft. Das Glasiren wird erst gegen das Ende des Brennens vorgenommen, wenn die Temperatur im Ofen möglichst hoch ist.

In dem liegenden Ofen ist eine Anzahl von Oeffnungen in dem Gewölbe angebracht, durch welche die Arbeiter das Kochsalz einwerfen. Nach dem Einbringen des Kochsalzes verschliesst man die Oeffnungen einige Zeit lang, worauf die zweite Hälfte Kochsalz eingebracht wird. Ein Ofen von mittlerer Grösse verlangt etwa 40 bis 50 k Kochsalz. Die erhaltene Glasur (Natrium-Aluminiumsilicat) ist fast farblos und die Geschirre zeigen dann die Farbe ihrer Masse.

Unter dem Namen Terralith und Siderolith werden von Villeroy & Boch Mettlach Thonwaaren verfertigt, welche zwischen Steinzeug, Steingut und gewöhnlicher Töpferwaare in der Mitte stehen, aber mit keiner Glasur, sondern mit einem starken, einfach gefärbten oder bronzirten Firnissüberzug versehen sind. Solche Geschirre können, da die Farbe der Masse durch die Lackirung versteckt wird, aus gefärbten Thonen hergestellt werden, welche genau so wie die Masse in den Steingutfabriken behandelt.

Fayence¹⁾. Die Masse der zu der Fayence zu rechnenden porösen Thonwaaren ist undurchsichtig, von mehr oder weniger lockerem Gefüge und wenig oder nicht klingend. Sie besteht wesentlich aus plastischem Thone oder einem Gemenge von diesem mit gemeinem Töpferthone. Die feine Fayence (Halbporzellan) besteht aus der Masse wesentlich aus plastischem Thone, versetzt mit gemahlenem Quarz oder Feuerstein, mit Kaolin oder Pegmatit. Die Gemengtheile der feinen Fayence sind so gewählt, dass sich die Masse vollkommen oder fast weiss brennt; sie erhalten eine durchsichtige, farblose Glasur, so dass die Farbe der Geschirre die durch die Glasur hindurchgehende Farbe der Masse ist. Die Zusammensetzung der Glasur ist daher nach der Natur der Masse und der Bestimmung des Geschirres sehr verschieden (vgl. J. 1885, 597; 1891, 788).

Die ordinäre Fayence (Steingut) besteht aus einem Gemenge von plastischem Thon und Mergel oder Quarzsand. Sie enthält 15 bis 25 Proc. Kalk, welcher bei der niederen Brenntemperatur seine Kohlensäure nur zum Theil verliert, so dass sie im gebrannten Zustande, mit Säuren übergossen, aufbraust. Ihr Gefüge ist locker, ihre Farbe in Folge eines Eisenoxyd

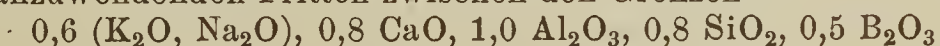
1) Die Fayence hat ihren Namen von der Stadt Faenza in Mittelitalien. Im 9. Jahrhunderte verfertigten die Araber in Spanien schon Fayence, von dort kam sie nach der Insel Majorca (früher Majolika genannt), woher auch der Name Majolika für Fayence stammt und im 13. Jahrhundert nach Italien, wo die Majolikaindustrie vom 15. Jahrhundert ab zu hoher Blüthe sich entwickelte, mit dem 17. Jahrhundert aber abzunehmen begann. Im 16. Jahrhundert wurde sie auch in Deutschland, namentlich in Nürnberg, Gefässe und Oefen aus Fayence hergestellt.

maltes stark gelb, so dass die gemeine Fayence mit einer undurchsichtigen Glasur¹⁾ überzogen werden muss. Die Glasurmasse wird meist aus einer Mischung von Sand, Aescher (Gemeenge von Blei- und Zinnoxid) und Kochsalz hergestellt (vgl. J. 1887, 815).

Die Fayence wird ebenso wie das Porzellan zweimal gebrannt, das erste Mal ohne, das zweite Mal mit Glasur; bei der Fayence ist aber der erste Brand der stärkste. Das Brennen der Fayence erfolgt in Kapseln oder in oben und unten offenen Cylindern (Koken), in welchen man zu brennenden Geschirre mit Hilfe von Pinnen befestigt. Das hartgebrannte Fayencegeschirr wird sofort glasirt, indem es in die mit Wasser zu einer dünnen Schlempe angerührte Glasur einige Augenblicke getaucht wird.

Als bleifreie Glasur für bessere Steingutgefässe benutzt man für die Innenseite eine weisse Angussmasse, die aus 40 Th. weissem Thon, 15 Th. feinem Kies, 15 Th. feingemahlenen Porzellanscherben und 20 Th. Feldspathpulver hergestellt wird. Die lederhart getrockneten Geschirre werden zuerst in die braune Glasurmasse bis zum Rande getaucht, wieder getrocknet und dann weiss ausgegossen. Man bringt dann die Gefässe in die Kuppel des Ofens zum Verfeuern. Die Glasur für die Innenseite besteht aus 11 Th. Feldspath, 15 Th. gebranntem Kies, 15 Th. Porzellanscherben, 9 Th. kohlsaurem Kalk und 3,5 Th. gebranntem Kaolin. Die Geschirre werden hierauf innen glasirt, etwa auf die Aussenseite gelangte Glasur durch Abbürsten entfernt und dann in Kapseln gebrannt. Der obere Rand ist ebenfalls glasirt. Das Abkühlen erfolgt wie vorher im geschlossenen Ofen. — Zur Herstellung einer billigen porzellanähnlichen Waare mit brauner Aussenglasur bereitet man sich eine Masse aus 48 Th. Kaolin, 6 Th. Porzellanmehl, 15 Th. gebranntem weissem Kies und 6 Th. Feldspath. Das Glasiren von Aussen erfolgt auch in diesem Falle vor dem Brennen mit der braunen Glasur, der Boden der Gefässe wird natürlich von der Glasur befreit und dann die Waare bei abgehendem Feuer verglüht. Da die Masse schon verglüht ist, so ist eine weisse Angussmasse bei dieser Waare nicht erforderlich, und es kann die verglühte Waare innen mit der angegebenen weissen, durchsichtigen Glasur ausgegossen werden. Das Ausbrennen erfolgt in Kapseln bei starkem Steingutfeuer.

Nach Schmelzversuchen von Seger (J. 1889) mit bleifreien Glasuren erfordern die kalkhaltigen Glasuren auch hohen Thonerdegehalt. Man wird bei den kalkthonerdehaltigen Glasuren, mit den anzuwendenden Fritten zwischen den Grenzen



bleiben müssen, wenn man eines Erfolges sicher sein will, und nicht über die Goldschmelzhitze im Aufbrennen der Glasuren hinübergehen darf. Ein Hinderniss für die Anwendung kalkthonerdehaltiger Glasuren bilden einmal der hohe Schmelzpunkt der Fritten, der ein Einschmelzen derselben in dem stärksten Feuer der Rauhbrände nöthig macht, ferner auch dass die bisher für das Einschmelzen der Fritten benutzten Oefen, die sich selbst entleeren, nicht werden verwendbar sind, da die stark thonerdehaltigen Flüsse sehr zähflüssig sind, und die Fritten schlecht abfliessen werden. (Vgl. J. 1896, 706.)

Nach Rix (J. 1899) liegt die Zusammensetzung bewährter bleifreier Glasuren zwischen den Grenzen



Hierbei entsteht stets eine klare Glasur. Verdoppelt man jedoch die Borsäuremenge, so tritt eine Trübung statt, und verdoppelt man die Menge dann nochmals, so entsteht ein milchweisses Glas. Für das Verhältniss der Basen ist die Grenze $0,2 K_2O : 0,8 CaO$, da mehr Kalk in diesen Fällen eine Trübung hervorruft.

Für die Herstellung transparenter farbiger Emails gibt Deck¹⁾ Vorschriften:

1) Fluss oder durchsichtige Glasur a. härter b. weicher

Mennige, chem. rein	30	35
Quarzsand, reinsten	50	45
Potasche	12	12
Sand	8	8

2) Lapis-Lazuli-Blau

Fluss	95
Kobaltoxyd	0,7
Kupferoxyd	4,3

3) Türkis-Blau

Fluss	93
Kupferoxyd	7

4) Dunkel-Violett

Fluss	92,4
Manganoxyd	9
Kobaltoxyd	0,6

1) Deck: La Faïence (Paris 1887).

5) Grün	6) Dunkel-Seladon, Oliven-Grün	7) Ocker-Gelb
Sand . . . 35	Fluss . . . 89	Fluss . . . 45
Mennige . . 55	Kupferoxyd . 3,4	Eisenoxyd . 10
Potasche . . 5	Manganoxyd . 2,5	Sand . . . 20
Borax . . . 5	Eisenoxyd . 6,1	Mennige . . 25
Kupferoxyd . 4		

Man schmilzt diese Mischungen in guten hessischen Tiegeln, giesst sie aus und mahlt sehr fein. Leicht ist unter Benutzung der einfachen Formeln und Verwendung weiterer O farben die Anzahl der farbigen Glasuren zu vermehren und man kann die Färbungen der einzelnen Glasuren dadurch heller stimmen, dass man mehr Fluss, d. h. wasserhelle Glasur hinzufügt. (J. 1896, 717.)

Zartrosa erhält man mit Gold (J. 1891, 791). — Roth mit Chromoxyd (J. 1891, 787). Zur Herstellung eines brauchbaren Pinkpräparates wird 1 Th. dichromsaures Kalium etwas Wasser und Alkohol in einer Schale feinst gerieben, indem man nach und nach 8 Marmormehl und 1,65 Th. reines Zinnoxid zusetzt, und die fast trocken gewordene Mischung auf das Innigste zusammenreibt. Diese Mischung gibt man in flache, unglasirte Schüsseln 3 bis 4 cm hoher Schicht und setzt sie in einer Kapsel dem Majolika- oder Steingutglattbrenn aus. Die dann gebildete, braunviolette Masse wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, ein zweites Mal im Ofen geglüht und wieder mehrmals gut ausgewaschen. Zum Verdünnen dient folgender Versatz: 2 Th. reines Zinnoxid, 2 Th. feinst gemahlener Quarz 1 Th. Marmormehl oder Schlämmkreide gemischt und in Gefässen ebenfalls dem Majolika- oder Steingutglattfeuer ausgesetzt (vgl. J. 1891, 790). Dunkelroth erhält man aus 5 des trockenen Pinkpräparates und 7 Th. des obigen Versatzes, die auf einer Mühle auf die Feinste gemahlen, nochmals gewaschen und getrocknet werden. Das hellviolette Präparat für Majolikafarben sofort zu verwenden. Soll dasselbe zur Erzeugung einer Fondfarbe dienen, so besser decken, so versetzt man 5 Th. Pinkpräparat mit nur 5 bis 6 Th. Fluss. — Purp 8 Th. Dunkelroth und 1 Th. RKO (reines Kobaltoxyd) feinst gemahlen. — Den Majolikafl frittet man aus einem innigen Gemenge von 22,5 Th. Quarzmehl, 18,5 Th. krystallisirtem Bor 30,5 Th. Mennige, 16,5 Th. Feldspathmehl, 5,0 Th. Kaolin und 7,0 Th. Schlämmkreide. — Das genannte Dunkelrothpräparat für eine rothe Steingutglasur oder Steingutscharfffeuerfarb verwenden zu können, setzt man es dem Glattofenfeuer aus, wobei es eine schöne lichtrothe Farbe annimmt. — Eine dunkelrothe Glasur kann man herstellen aus: 70 Th. Steingutglasurfritte 15 Th. Feldspath, 15 Th. Mennige und 10 bis 12 Th. geglühtem Dunkelroth. — Die Steingutglasurfritte erhält man aus: 25 Th. Mennige, 35 Th. Quarzmehl, 10 Th. krystallisirtem Bor 12 Th. Kaolin und 18 Th. Schlämmkreide (J. 1889, 821).

Das Bedrucken der Fayence geschieht vor dem Auftragen der Glasur und zwar meistens Schwarz, Blau oder Pink. Für Schwarz wendet man ein Gemenge von Hammerschlag, Brastein und Kobaltoxyd oder Chromschwarz an, für Blau Kobaltoxyd, welches man, je nach helleren oder dunkleren Farbe, die man erzielen will, mit Feuerstein und Schwerspathpulver versetzt; das Gemenge wird gefrittet, die Fritte dann gemahlen und mit einem Fluss, aus gleich Theilen Flintglas und Feuerstein bestehend, versetzt.

Lüster. Eine sehr beliebte Decoration der Fayence wird dadurch hervorgebracht, dass man derselben einen zarten metallischen Anflug gibt, welcher seinen Glanz allein durch Brennen erhält, während dickere Metallschichten den Glanz erst nach dem Brennen durch Poliren erhalten. — Goldlüster wird häufig zum Verzieren der Fayence gebraucht. Burgoslüster ist Goldlüster, in sehr zarter Lage aufgetragen; dieser Lüster bedingt zugleich eine rosenrothe Färbung der Glasur und gewährt demnach die doppelte Wirkung von Farbe und Glanz. — Platinlüster wird durch Mischen von wasserfreiem Platinchlorid mit Lavendelöl oder einem andern ätherischen Oele, oder mit Schwefelbalsam erhalten. — Silberlüster gelb. — Zur Erzeugung der Lüsterfarben wendet man die Metallresinate an, die man in Lavendel- oder Baldrianöl gelöst aufträgt und einbrennt.

Thönerne Pfeifen. An die Fayencefabrikate schliessen sich die Thonpfeifen (kölnische Pfeifen)¹⁾ an. Man verwendet zu ihrer Fabrikation Pfeifenthon, der eine schöne weisse Farbe haben, keine Eisentheile, keinen Sand und kein Calciumcarbonat enthalten und sich weiss brennen soll.

1) Die Fabrikation der kölnischen Pfeifen hat sich in der Umgegend von Coblenz concentrirt. Im Jahre 1879 betrug die Production daselbst 22 Millionen Stück und beschäftigte gegen 300 Arbeiter. Zu 6 Mark das Tausend werden sie in ganz Europa, mehr noch in Amerika abgesetzt.

Kühlkrüge. Die Kühlkrüge oder Alcarrazas haben eine vasenähnliche Gestalt und Bestimmung, Flüssigkeiten, besonders Wasser abzukühlen. Füllt man ein solches Gefäss mit Wasser, so sickert ein Theil der Flüssigkeit durch die Poren der Wände und verdunstet an der äusseren Fläche. Die Porosität dieser Gefässe wird theils durch schwaches Brennen, theils durch Beimengung von Stoffen, die beim Brennen zerstört werden, theils auch durch Zusatz von Kochsalz, welches nach dem Brennen ausgelaugt wird, hervorgebracht.

Töpfergeschirr. Für das gemeine Töpfergeschirr werden verschiedene Thonarten angewendet, welche leicht und in der Nähe zu haben sind.

Für die sogenannte Weisstöpferei wendet man gewöhnlich den gemeinen Töpferthon an, für die Brauntöpferei, zu welcher das Bunzlauer Geschirr gehört, benutzt man einen ziemlich unzerbrechlichen Thon.

Man findet zuweilen Thone, welche sich nach dem Durcharbeiten im natürlichen Zustande weiterarbeiten lassen, weil sie schon an und für sich Sand enthalten. Das Oberlausitzer Töpfergeschirr wird z. B. ausschliesslich aus Thon vom Thonberge bei Kamenz in Sachsen hergestellt; dieser Roththon ist theils fett, theils mager; beide Arten werden in den Sümpfen, in welche der Thon unmittelbar vom Thonberge, um eingeweicht zu werden, gebracht wird, gemischt und zwar $\frac{2}{3}$ magerer mit $\frac{1}{3}$ fettem Thon. Die fertigen Geschirre werden mit Leinwandöl überzogen, getrocknet und frei im Ofen gebrannt (J. 1889, 821).

Wo derartige Thone nicht vorkommen, ist man genöthigt, zu dem Thon Zusätze zu machen von Sand, Feuerstein, Kreide u. dgl. Das Töpfergeschirr wird auf der Drehscheibe geformt, der gedrehte Gegenstand wird lufttrocken gemacht und dann glasirt. Da diese Thonwaaren bei schwachem Feuer gebrannt werden, so muss die Glasur leichtflüssig sein; eine solche ist die Bleiglasur, ein Aluminiumbleiglas, welches aus feingepulvertem Bleiglanz (Glasurerz) und Lehm (Thon und Sand) zusammengesetzt ist. Wenn das Bleioxyd im richtigen Verhältniss zur Kieselsäure des Thons angewendet wurde, so ist das entstehende Bleiglas in den gewöhnlichen, in der Haushaltung vorkommenden organischen Säuren nicht löslich und die Bleiglasur unlöslich. Ist hingegen ein Theil des Bleioxydes mit der Kieselsäure nicht verbunden, so löst sich ein Theil des Bleies schon im heissen Essig; die Benutzung von mit solcher Glasur versehenem Geschirr ist sehr bedenklich. Man verwendet daher vielfach bleifreie Glasuren, z. B. durch geeignete Anwendung von Wasserglas oder einem Gemisch davon mit Calciumphosphat (J. 1883, 615). — Empfehlenswerth sind die Thonglasuren (vgl. auch S. 749).

Die zu brennenden Geschirre werden ohne Kapseln gebrannt. Nach der Feuerung hinnehmen die Geschirre auf fusshohe Unterlagen (Brennscherben), weiter nach einwärts stellt man sie auf die mit Sand bestreute Ofensohle. Zuerst macht man schwaches Feuer und verstärkt es allmählich. Das Vorfeuer währt 11 bis 12 Stunden, das Scharfffeuer 4 bis 5 Stunden. Etwa 18 bis 24 Stunden nach beendigtem Brennen können die gebrannten Geschirre aus dem Ofen entfernt werden.

Backsteine, Ziegel. Die Fabrikation der gebrannten Steine aus Thon beschäftigt sich mit der Herstellung von Backsteinen (Mauerziegel oder Barnsteine), Dachsteinen, Plasterziegeln (Fliessen) und Terracotten.

Terracotta. Unter Terracottwaaren versteht man in der weitern Bedeutung des Wortes gebrannte, unglasirte Gegenstände von gelb- oder rothgebranntem Thone, demnach auch die Ziegel- oder Backsteine; im engern Sinne braucht man dagegen nur den Namen Terra cotta, um zu Bildwerken und Bauornamenten (Spitzbogenfenster, Portalverzierungen, Kreuzblumen, Rosetten u. dgl.) bestimmte gebrannte Thongegenstände zu bezeichnen.

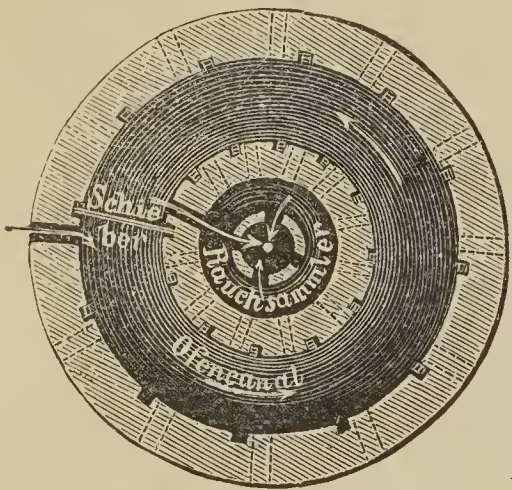
Ziegel. Es lassen sich aus sehr verschieden zusammengesetzten Thonen Backsteine von der erforderlichen Beschaffenheit herstellen, vorausgesetzt, dass man beim Brennen die zweckmässigste Temperatur anwendete (vgl. S. 735). Glimmer, Feldspath, sowie Eisenoxyd wirken als Flussmittel und sind daher bis zu einem gewissen Grade mehr nützlich als schädlich, weil sie das Zusammensintern der Masse beim Brennen befördern. Kieselgerölle, gröbere Stücken von kohlen-saurem Calcium und Gypskrystalle sind hinderlich.

Das Formen der Backsteine, Dachziegel u. dgl. geschieht theils durch Handarbeit, grösstentheils aber durch Maschinen.

Das Brennen der an der Luft getrockneten Backsteine oder Ziegel geschieht in Teilern (Feldbrennerei) oder Oefen.

Immer mehr Verbreitung finden die Ziegelöfen mit ununterbrochenem Brande (continuirliche Brennöfen). Bahnbrechend waren die Ziegelöfen von Hoffmann und Licht. Der Ringofen von Hoffmann zeigt meistens ein 3 bis 4 hohes, glattes, oben flaches Gebäude, dessen Aussenmauern mit Böschung versehen sind. Aus der Mitte dieses Bauwerkes steigt gewöhnlich der Schornstein auf, welcher jederzeit auch ausserhalb des Ofens angebracht werden kann. Das Ganze ist zum Schutze gegen schädliche Einflüsse der Witterung leicht überdacht. Der Ofen selbst kann rund, oval, oblong, drei- oder viereckig, selbst hufeisenförmig gestaltet sein. Der Brennraum ist ein überwölbter, in sich selbst zurückkehrender Kanal (Fig. 579). Derselbe hat in seiner Decke eine grosse Anzahl gleichmässig vertheilte Oeffnungen: die Heizlöcher.

Fig. 579.



Eine bewegliche Wand (auch Schieber genannt) kann nun, den ganzen Brennraumquerschnitt ausfüllend, in den Kanal so eingesetzt werden, dass jedesmal zur Rechten derselben vorne eine Thüröffnung, zur Linken derselben hinten ein Rauchabzug sich befindet. Neuerdings verwendet man statt des äusseren Schiebers Papier, welches — sobald das Feuer in eine Kammer vordringen soll — durch eine angebrachte Schnur zerreiht. Alle äusseren Thüröffnungen und alle Rauchabzüge können verschlossen werden. Ist der Querschnitt des Ofens durch Einführung der beweglichen Wand an einer Stelle geschlossen (Fig. 579), welche zur Rechten eine Thüröffnung in der Aussenwand des

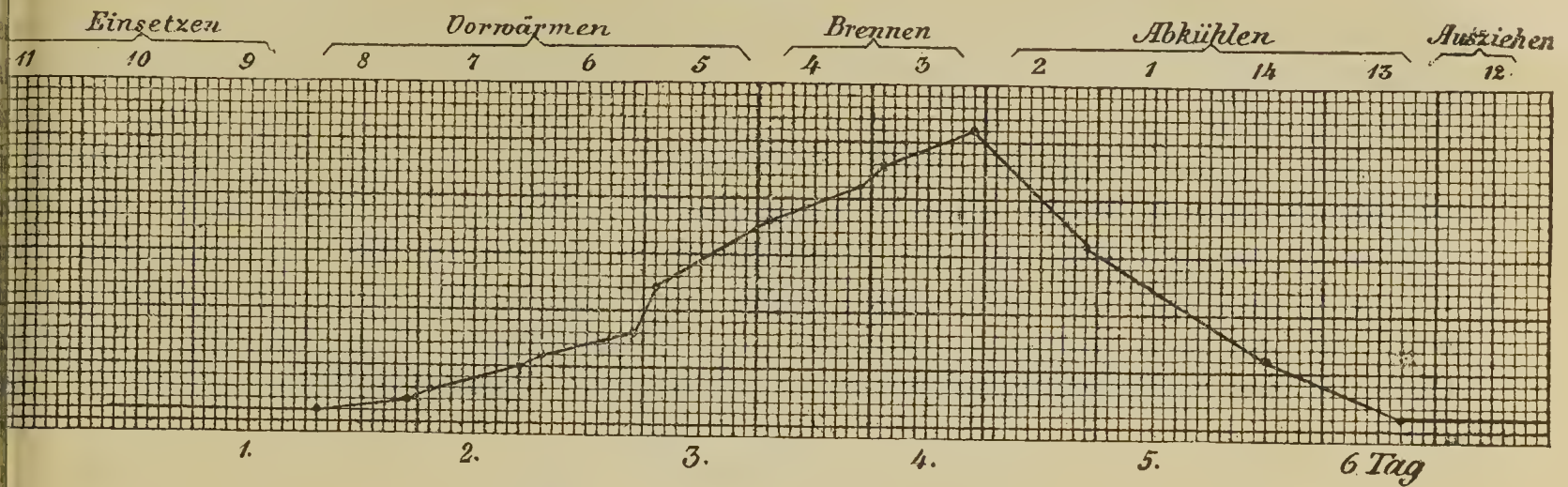
Ofens hat, zur Linken auf der hintern Wand des Kanals ein Rauchabzug, ferner diese Eingangsthüre und der Rauchabzug geöffnet, alle übrigen Eingangsthüren der äussern und alle übrigen Rauchabzüge der hintern Ofenwand geschlossen, so geht die Luft durch eine geöffnete Thür in den Brennraum, durchzieht diesen seiner ganzen Länge nach bis auf die andere Seite des Schiebers, tritt hier durch den geöffneten Rauchabzug in die Rauchkammer ein, um aus dieser in den Schornstein abzuziehen (Fig. 579).

Wenn die der offenen äusseren Thüre zunächst stehenden Waaren am meisten und der Art abgekühlt sind, dass sie zum Herausziehen tauglich, so kann man sie durch frische ungebrannte Waare ersetzen; der Abschluss des Ofens geschieht darauf an der nächsten, nach rechts liegenden Eingangsthüre und hinter den frisch gesetzten Waaren durch Versetzen der beweglichen Wand um diese Länge, sog. Kammer. Diese Thür wird dann geöffnet, dagegen die früher offene geschlossen; ebenso wird der nächste Rauchkanal geöffnet, dagegen der früher geöffnet gewesene geschlossen und zu gleicher Zeit wird auch das Feuer um die Länge der Abtheilung vorgeschoben. Durch stetes Wiederholen dieses Vorgangs macht das Feuer die Runde im Ofen, gleichzeitig findet das Ausziehen fertig gebrannter und das Einsetzen frischer Waare rings um den Ofen herum ebenfalls ohne Unterbrechung statt.

Nach Versuchen des Verf. (J. 1878, 646) betrug z. B. die Dauer eines Brandes für die 14 Kammern eines Ringofens nur 7 bis 8 Tage, das Feuer schritt demnach sehr rasch vor. Während des Versuches waren die Schürlöcher der 14. Kammer zur rascheren Abkühlung geöffnet, Kammer 3 war im Vollfeuer und aus 7 und 8 wurden die Gase abgesaugt. Die höchste Temperatur betrug hier 1057° , während die Gase mit 108° und 172° entwichen. Die Schaulinie (Diagramm) Fig. 580 zeigt das An- und Abnehmen der Temperatur. Der Verf. zeigte ferner, dass der Kohlenwasserstoffgehalt der vom Boden abgesaugten Gase wesentlich grösser ist als unter dem Gewölbe, sodann, dass Kohlenoxyd nur auftritt, wenn die Gase unmittelbar von den ei-

gestreuten Kohlen entnommen werden. Da somit bei Ringöfen selbst vorübergehend um von reducirender Feuerung die Rede sein kann, wodurch die durch schwefelhaltige Kohlen verursachten Missfärbungen beseitigt würden (vgl. S. 729), so sind im

Fig. 580.



allgemeinen im Ringofen reinfarbige Verblendsteine schwieriger herzustellen als in anderen Oefen. 1000 Ziegelsteine erforderten 180 k westfälische Grusskohle mit 10 Proc. Asche.

Der Ringofen kann für einen sehr grossen, aber auch für einen kleinen Betrieb eingerichtet werden. So liefern die kleinsten bis jetzt erbauten Ringöfen täglich etwa 2500 Ziegelsteine, während die grössten in derselben Zeit 30 000 bis 40 000 Steine brennen.

Ueber die Kosten der Ringöfen macht Düberg (J. 1889) Angaben. Auf 1 cbm nutzbaren Brennraum rechnet man 300 Backsteine deutsches Normalformat $25 \times 12 \times 6,5$ cm (J. 1897, 724).

Die Ringöfen sind vielfach abgeändert¹⁾. Um z. B. die Gase in auf- bez. absteigender Richtung durch die einzelnen Kammern streichen zu lassen, dienen in der Längsrichtung verlaufende offene, durch Platten *h* (Fig. 581 und 582) ganz oder theilweise abgedeckte Kanäle *g*. Dieselben können am Ende jeder Kammer durch

Fig. 581.

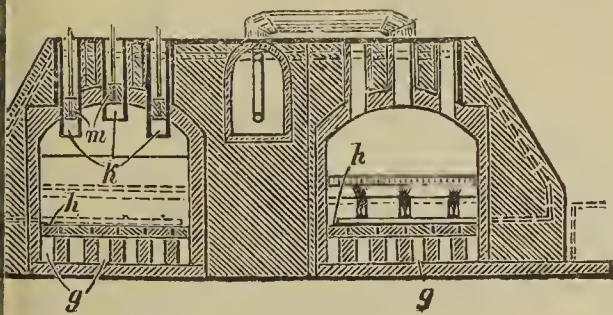


Fig. 582.

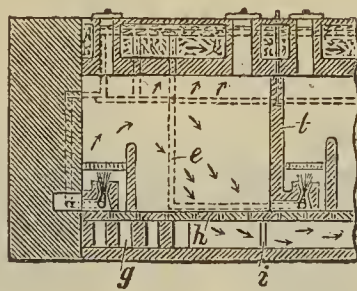
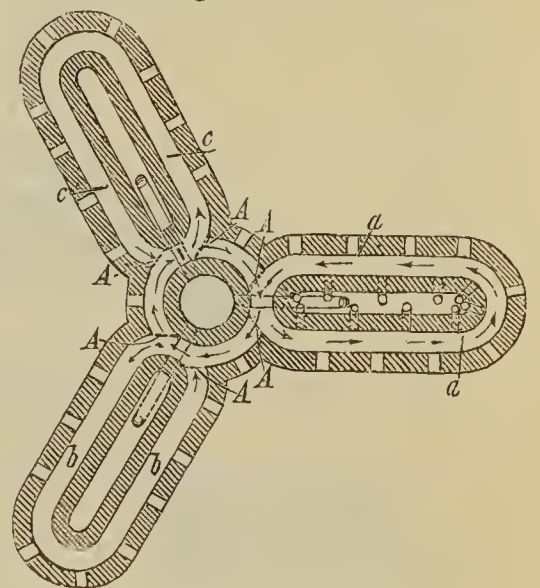


Fig. 583.



Schieber *i* abgesperrt werden. Ferner sind in den Trennungswandungen *t* der einzelnen Kammern nahe dem Kammergewölbe durch Schieber *m* absperrbare Kanäle *k* angeordnet (J. 1899, 686).

Nach Neudecker (J. 1897) können die einzelnen in einem System vereinigten Ofenringe *abc* (Fig. 583) durch entsprechende Anordnung von Brandmauern *A* von einander getrennt werden. Je nach der Art der Trennung bez. Verbindung unter einander können sie entweder sämmtlich oder zum Theil unabhängig von einander, jeder für sich betrieben oder in der Art mit einander vereinigt

1) J. 1889, 804; 1890, 754; 1891, 785; 1892, 644; 1893, 713; 1894, 757; 1896, 708; 1897, 723; 1898, 715; 1899, 684.

werden, dass ein einziger Brennkanal entsteht, in welchem der Betrieb u. U. mehreren Feuern geführt werden kann.

Unter den in neuerer Zeit aufgetauchten Brennöfen ist der von Bock construirte Kanalofen erwähnenswerth ¹⁾. Die zu brennenden Ziegel u. dgl. werden auf Rollwagen den abziehenden Feuergasen entgegen bis an die Feuerstelle geführt, dort gebrannt und geben im weiteren Durchfahren des Kanals ihre Wärme an die ihnen entgegenströmende Verbrennungsluft ab. Das Vorschieben der Wagen veranlasst Schwierigkeiten.

Als grosser Fortschritt ist die Einführung der Gasfeuerung zu begrüssen. Bei dem Ringofen mit Gasfeuerung von Escherich strömt das in den Generatoren *G* erzeugte Gas von den Kanälen *v* aus in die aus Hohlsteinen aufgebaute Röhren *d* und tritt aus zahlreichen seitlichen 5 bis 20 mm weiten Oeffnungen, welche 3 bis 20 cm lange Flammen senkrecht zur Zugrichtung bildet (Fig. 584 und 585). Durch diese Vertheilung des Gases wird erreicht, dass die Waare selbst von der

Fig. 584.

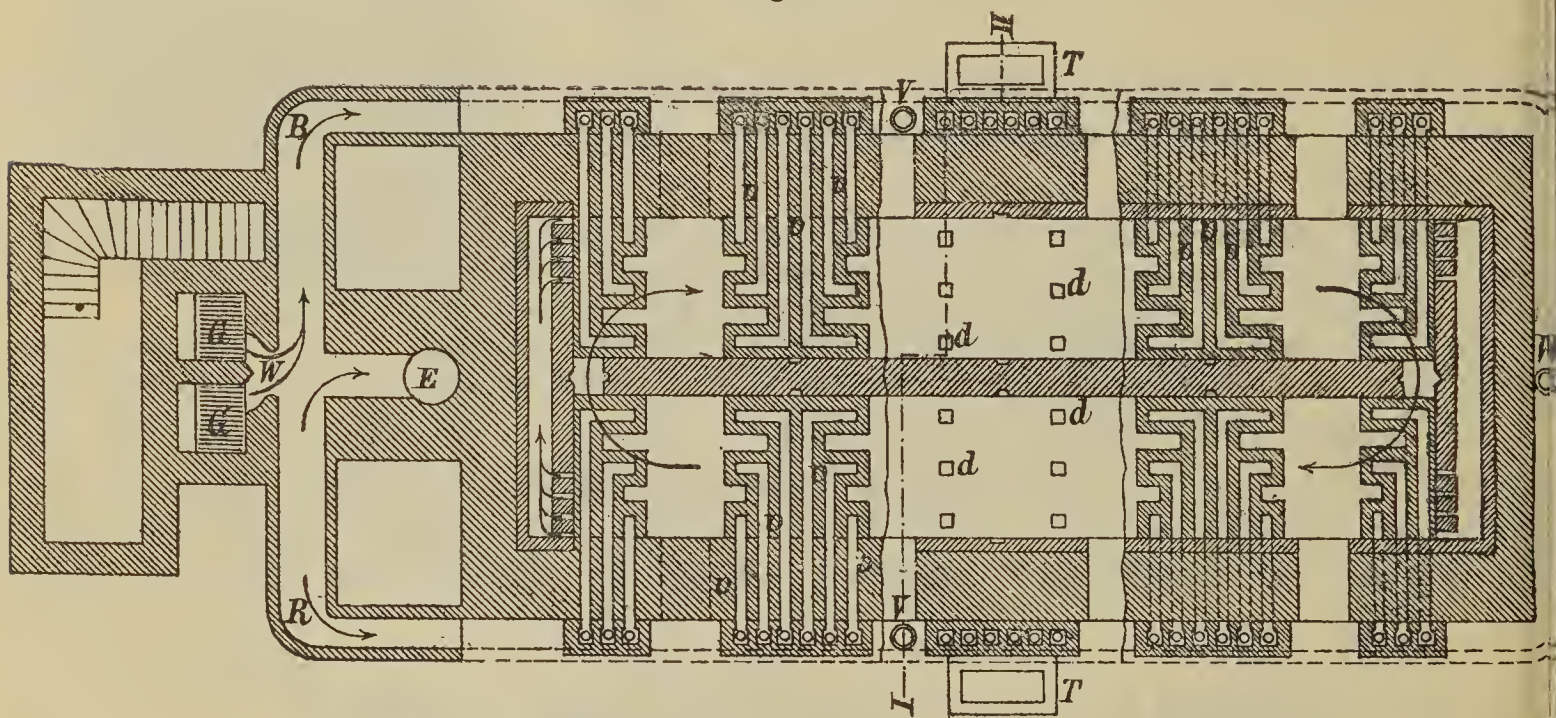
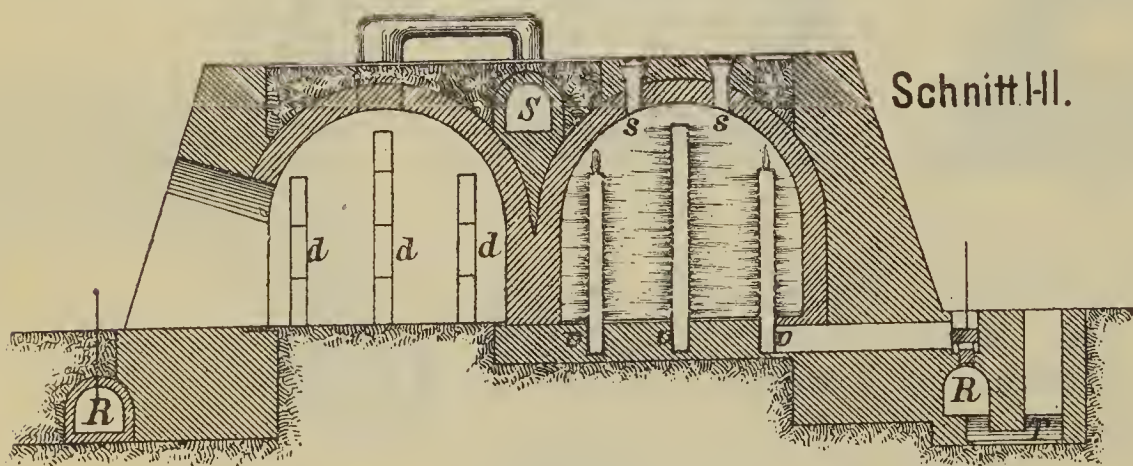


Fig. 585.



Flamme nicht berührt wird und dass die Zusammensetzung der Gase im ganzen Querschnitt des Brennkamers die gleiche ist, dass verhältnissmässig leicht reine Farben erzielt sind. Wenn man mit reducirender Flamme arbeiten, braucht man nur die

Zutritt der Luft durch entsprechende Einstellung des Rauchventiles zu mässigen. Da der Eintritt des Gases und der Abzug des Rauches räumlich weit von einander getrennt sind, so war es möglich, den Ringkanal *R* gleichzeitig für Gas und Rauch

1) J. 1875, 734; 1876, 675; 1877, 549; 1878, 653.

2) J. 1880, 490; 1881, 491; 1882, 627; 1884, 645; 1885, 603; 1887, 814; 1888, 814; 1889, 806.

zu verwenden, indem man diesen Kanal durch entsprechende Stellung der Wechselklappe bei *W* einerseits mit den Generatoren *G*, andererseits mit dem Schornstein *E* verbindet. Der aus dem Gase abgeschiedene Theer sammelt sich in den Behältern *T*. Durch zahlreiche Querkanäle *v* steht nun der Ringkanal mit sämtlichen Ofenkammern in Verbindung, ist jedoch selbst durch drei Glocken *V* in vier Abtheilungen getheilt, deren erste mit den Ofenkammern 1 bis 4, die zweite mit den Kammern 5 bis 8 und die vierte mit den Kammern 13 bis 16 in directer Verbindung steht. Durch Heben und Senken der Glocken kann man die Verbindungen zwischen den Abtheilungen 1 und 2, 1 und 3, 4 und 3 u. s. w. beliebig herstellen und unterbrechen, ferner durch entsprechende Stellung des Wechselapparates und der Glocken jede Abtheilung des Ringkanales bald mit dem Generator, bald mit dem Schornstein in Verbindung setzen. Dieselben Kanäle und Glocken, welche die Einführung und Vertheilung des Gases in den einzelnen Kammern bewirken, dienen auch zur Abführung des Rauches; die ganze Anlage wird dadurch verhältnissmässig billig. Zu erwähnen ist schliesslich noch der Schmauchkanal *S* und die zwischen je zwei Reihen Pfeifen angebrachten Schaulöcher *s*. Ein derartiger Ofen in Kolbermoor für Ziegel gebraucht für je 1 cbm Brennraum 80 k Torf, ein anderer Ofen in Hartmannsdorf für je 100 k gebrannten Kalk 33 k Braunkohle.

Mendheim in München erzielt für die Kammern von Gasbrennöfen mit ununterbrochenem Betriebe dadurch eine gleichmässige Temperaturvertheilung, dass er durch die Ventilöffnungen *a* (Fig. 586 bis 588) einer jeden Ofenkammer Generatorgas in den Kanal *b* und von hier mittels der Zweigkanäle *c* unter die Ofensohle treten lässt. Hier tritt ein Theil desselben durch die Oeffnungen *d* in den mit Waare besetzten Ofenraum, nachdem noch unterhalb der Sohle erhitzte Luft aus den Kanälen *z* hinzugetreten ist und Flamme gebildet hat, welche zunächst von unten nach oben den Einsatz durch-

Fig. 586.

Schnitt. VI.

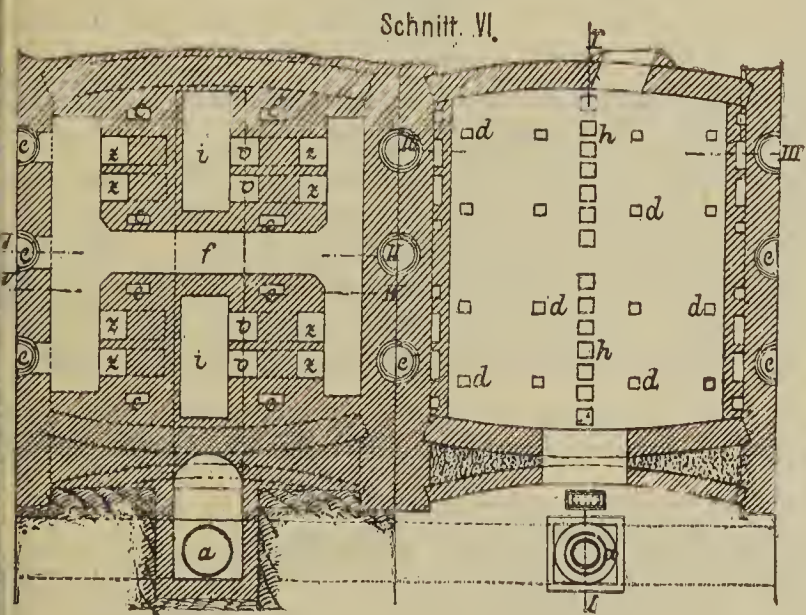
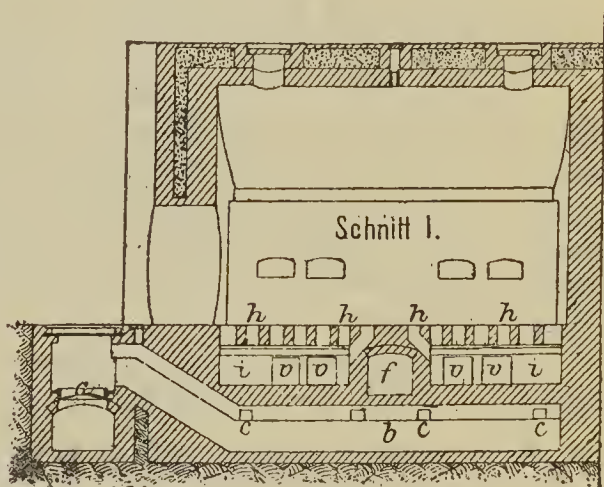


Fig. 587.

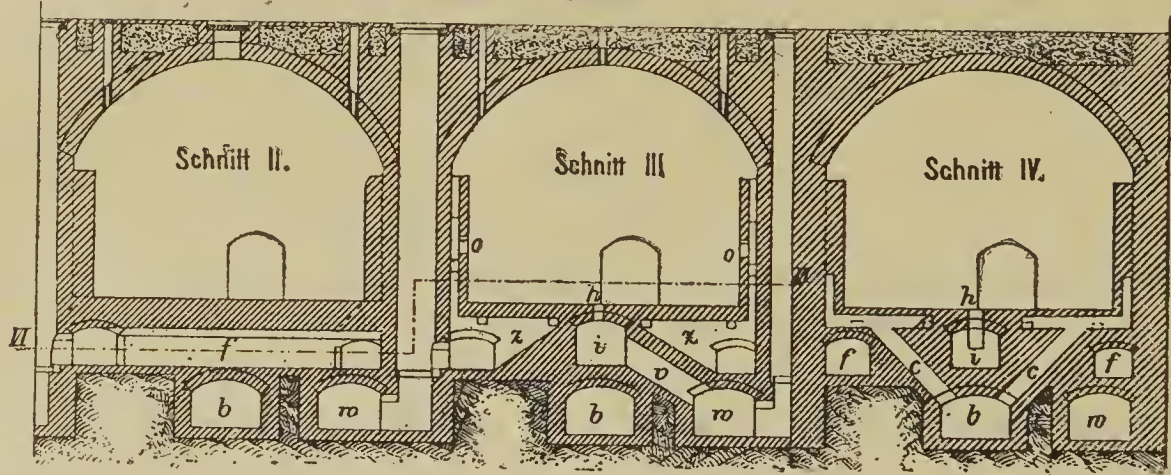
Schnitt I.



streicht; ein anderer Theil des Gases gelangt dagegen hinter die Feuerbrücken, welche sich an beiden Widerlagswänden einer jeden Kammer befinden. Hier wird das Gas mit der ebenfalls aus den Kanälen *z* austretenden heissen Luft zusammengeführt, um oberhalb der Feuerbrücke oder ausserdem auch durch Oeffnungen *o* in letzterer als Flamme in den Ofen und in der Richtung von oben nach unten durch den Einsatz geführt zu werden. Der gesammte Abzug der Flamme aus der befeuerten Ofenkammer findet durch Oeffnungen *h* statt, welche in der Mittellinie von deren Sohle gleich weit von den beiden Feuerbrücken entfernt angelegt sind, so dass sowohl das aus den Feuerbrücken, als auch das aus der Sohle des Ofens kommende Feuer, nachdem letzteres mehr

oder weniger hoch zwischen dem Einsatze emporgestiegen, vereinigt durch *h* und *c* Kanäle *i*, *v*, *w* und die Tellerventile *e* in den Kanal *f* der nächsten Kammer und dessen Abzweigungen *z* geht. Derselbe Weg wird auch von den aus der zweiten zur dritten

Fig. 588.



Kammer u. s. f. abgehenden Rauchgasen, ebenso von der heissen Luft benutzt, welche aus den abgebrannten Kammern in die brennende Kammer zur Speisung der Flamme strömt. Der Ofen bewährt sich. (Vgl. J. 1886, 557; 1889, 806.)

Brennstoffverbrauch von Ziegelöfen. Hecht (J. 1899) stellte eine Anzahl Beobachtungen zusammen. Darnach sind für 100 Steine im Ringofen 82 000 bis 130 000 w verbraucht (Temperatur etwa 950°), im Mendheim'schen Gasofen mit etwa 1440° 283 000. Für Steine, welche gebrannt 3 k wiegen und beim Einsetzen 10 Proc. Wasser enthalten, sind theoretisch erforderlich:

	1000 Normalsteine	1 cbm Ofenraum mit 300 Steinen
Bei 900°	832 410 w	249 852 w
„ 1000	924 900	277 614
„ 1100	1 017 390	305 375
„ 1200	1 109 880	335 837
„ 1300	1 202 370	360 898
„ 1400	1 294 860	388 659

Von Einfluss ist jedenfalls auch die Zusammensetzung der Thone auf den Brennstoffverbrauch (J. 1884, 652). — Saure Gase aus Ziegeleien (J. 1896, 369; 1899, 116).

Feldziegeleien. Man formt aus den Steinen in derselben Weise, wie sie in einen Ofen eingesetzt werden, einen Haufen oder Meiler, bringt mehrere Feuerkanäle darin an und bekleidet den bis zu 50 000 Steine fassenden Meiler mit einer dünnen Lage Lehm. Auf jeder Schicht der eingesetzten Backsteine kommt eine Lage zerkleinerte Steinkohle, darauf die nächste Steinschicht, dann wieder Steinkohlen u. s. f. Die in den Feuerkanälen befindlichen Steinkohlen werden angezündet, von wo aus das Feuer sich nach und nach über den ganzen Meiler erstreckt¹⁾.

Die Angaben über das Brennen der Steine mit Elektrizität sind mit Vorsicht aufzunehmen (J. 1893, 714; 1897, 723).

Klinker sind sehr scharf, bis zur halben Verglasung gebrannte Backsteine.
Dachziegel. Zur Herstellung der Dachziegel bedarf man eines besseren und sorgfältiger zubereiteten Thones als zur Herstellung der Mauerziegel. Will man den Ziegeln eine ins Graue gehende Farbe ertheilen, so feuert man, wenn der Brennofen in der grössten Glut steht, und man glaubt, dass er in einigen Stunden ausgenommen werden muss, Erlenzweige mit ihrem Laub, so grün und feucht, wie sie vom Baume kommen, ein, zugleich werden die Schürlöcher geschlossen. Der entstehende Rauch bildet in der porösen Ziegelmasse einen Absatz von Kohle, was die Ursache der Graufärbung ist; vielleicht wird auch das in der Masse enthaltene Eisenoxyd zu schwarzem Oxyd-Oxydul reducirt. Man kann auch statt dessen Leuchtgas einführen.

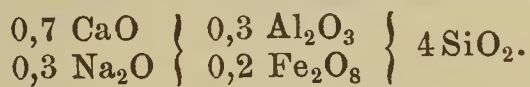
1) In Deutschland wurden 1896 fabricirt:

Ziegelsteine	. . .	10 336 768 600 Stück
Dachsteine	. . .	442 265 800 „
Drainröhren	. . .	138 234 100 „
Thonröhren	. . .	13 967 100 „

Schwarzbraune Dachsteinglasur, welches sich als besonders leichtflüssig und schön dunkelbraun erwiesen hat, ergab nach Cramer (J. 1891) die folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	58,80
Thonerde	8,15
Eisenoxyd	7,98
Kalk	9,36
Alkalien	6,30
Glühverlust	8,39
		<hr/> 98,98

Berechnet man aus diesen Zahlen die stöchiometrische Formel der Glasur, so erhält man:



Glasuren für Ziegelsteine empfahl Bussy (J. 1891).

Die Fabrikation der Fliesen stimmt im Wesentlichen mit der der Dachziegel überein; man gibt ihnen durch Dämpfen mit grünem Erlenholz häufig einen angenehmen grauen Ton; die Fliesen sind viereckig oder sechseckig und zum Auspflastern der Fussböden in Küchen, Vorhöfen, Kellern u. s. w. bestimmt.

Wichtig für die Werthbestimmung von Ziegelsteinen ist ihre Widerstandsfähigkeit gegen Frost¹⁾. Ein Thon gab z. B. bei verschiedenen Brenntemperaturen:

Brenntemperatur	Porosität	Zerreissungsfestigkeit
etwa 700°	11,23 Proc.	16,5 k/qc
800	10,56	22,4
850	10,22	25,2
900	9,53	30,5
960	8,16	44,2
1050	2,11	59,5

Bei directen Versuchen waren die Achtformproben bei 800 bis 850° frostbeständig, während Verblendsteine aus demselben Material und von gleichem Brenngrade nachweislich sicher durch den Frost zerstört wurden, wenn sie im Mauerwerke Wasser aufzunehmen Gelegenheit hatten und das Wasser zum Gefrieren kam. Festigkeit und Porosität war in beiden Fällen gleich, und kann demnach durch dies Verhältniss allein die Frostbeständigkeit nicht bedingt sein, sondern es hat auch die dichte Oberflächenbeschaffenheit der Maschinensteine Einfluss. Ziegel, bei welchen das Verhältniss zwischen der Scherbenporosität und der Festigkeit ein sehr ungünstiges sein kann, können trotzdem der Frosteinwirkung recht lange Widerstand bieten, wenn gleichzeitig die Oberfläche möglichst porös ist, während solche Ziegel sehr bald der Frosteinwirkung zum Opfer fallen, wenn ihre Oberfläche dicht bez. glasirt ist.

Feuerfeste Steine. Die feuerfesten Steine oder Scharmottesteine²⁾ werden anstatt der gewöhnlichen Backsteine zur Construction aller solchen Feueranlagen angewendet, wo diese schmelzen würden. Man stellt dieselben aus einem feuerbeständigen, an Kieselsäure und Thonerde reichen, aber an Kalk, Eisenoxydul und Alkalien armen Thone her (S. 727). Um dessen Strengflüssigkeit zu steigern und das Schwinden und Rissigwerden beim Brennen zu verhindern, mischt man den Thon mit schon gebranntem Thon (Scharmotte), Sand, Kohle, Koks u. s. w. Bei der Fabrikation feuerfester Steine ist zu berücksichtigen, dass es hauptsächlich zweierlei Umstände sind, welche auf Erweichung und Schmelzung eines dem Feuer ausgesetzten feuerfesten Steines hinwirken: ein hoher Hitzegrad an sich, dann ein gleichzeitiger Angriff von Stoffen, die wie Flugasche, alkalische Dämpfe, schmelzende Alkalien und

1) J. 1884, 687; 1885, 591; 1887, 817.

2) Chamotte ist weder in England noch in Frankreich bekannt, es sollte daher auch nicht „Chamotte“ geschrieben werden. F. J. Weber: Die Kunst das echte Porzellan zu machen (Hannover 1798) gebraucht auf S. 153 das Wort „Skormotti (klein gestampfte Kapselscherben)“. In älteren italienischen Wörterbüchern, so in Gio Veneroni's „Il Dizionario imperiale 1766“ kommt noch scarmo: mager und scarmare: mager werden, abmagern vor; hiernach wäre Scarmotti ein Material, was mager macht, in unserem Sinne also den Thon magert. Wir müssen also „Scharmotte“ schreiben.

Metalloxyde als Flussmittel wirken. Ausserdem müssen die feuerfesten Steine starken Abwechselungen der Temperatur widerstehen und hinreichend fest sein, um einen starken Druck auszuhalten.

Besonders beachtenswerth ist der Einfluss der Schlacken u. dgl. auf die Feuerfestigkeit des Thones¹⁾. Basische Schlacken greifen Quarzsteine an, welche sich aber sauren Schlacken gegenüber widerstandsfähig zeigen. In Generatorn verbrannte Koks gaben z. B. 11,9 Proc. Asche folgender Zusammensetzung:

	Asche		Schlacke
	In Wasser lösl.	Gesammt	
Kieselsäure SiO_2	—	47,91	62,95
Thonerde Al_2O_3	—	30,17	25,23
Eisenoxyd Fe_2O_3	—	12,16	—
Eisenoxydul FeO	—	—	3,12
Manganoxyd Mn_3O_4	—	0,38	—
Manganoxydul MnO	—	—	0,28
Kalk CaO	0,24	1,41	0,46
Magnesia MgO	0,41	1,22	0,92
Natron Na_2O	0,20	2,60	0,82
Kali K_2O	0,26	3,34	3,51
Schwefelsäure SO_3	0,84	0,82	—
Phosphorsäure P_2O_5	—	—	0,55
Eisen	—	—	0,09
Schwefeleisen FeS	—	—	0,04
	1,95	100,01	99,97

Der wässrige Abzug stellt ein basisches Gemenge von Sulfaten dar, das zurückbleibende Silicat entspricht der Formel: $2\text{RSiO}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{SiO}_2$, während die Analyse der abfliessenden schwärzlichen strengflüssigen Schlacke zur Formel $2\text{RSiO}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{SiO}_2$ führt. Die Schlacke enthielt kleine Kugeln von metallischem Eisen eingesprenkt. Im Generator ist somit ein Theil des Eisens aus der Asche zu Metall reducirt, die Sulfate von Calcium und Magnesium sind verflüchtigt oder verstäubt, die Alkalien verschlackt. Die 88,9 Proc. Kieselsäure enthaltenden Scharmottesteine wurden von dieser sauren Schlacke nur wenig angegriffen.

Der schlimmste Feind der basischen Ziegel sind die Oxyde des Eisens, weshalb auch bei der Verwendung der Erdbasen zu feuerfesten Steinen darauf zu sehen ist, dass dieselben möglichst frei von Eisenoxiden sind, da durch dieselben die Feuerbeständigkeit vermindert wird, ohne gleichzeitig die Haltbarkeit der Steine in trockener Luft zu vermehren. Kieselsäure, Phosphorsäure und die Oxyde des Mangans wirken nicht so zerstörend auf die basischen Steine wie die des Eisens.

Man fertigt aus der Masse nicht nur Steine, sondern auch Futter für Oefen in Kreissegmenten, Platten, Kapseln für Porzellan und Steingut, Muffeln für das Einbrennen von Porzellanfarben, Gefässe und Apparate für chemische Fabriken (S. 746), Gasretorten u. dgl. Die Dinasteine oder Quarzziegel (*Dina-Bricks*), die man aus England (das Material ist von dem Dinafelsen im Vale of Neath in Glamorganshire) bezieht, aber in Deutschland mindestens eben so gut herstellt, bestehen aus fast reinem Quarzsand und etwa 1 Proc. Kalk. Sie vertragen die höchsten bei metallurgischen Arbeiten vorkommenden Temperaturen, ohne zu schmelzen oder auch nur stark zu schwinden, und bilden deshalb ein unschätzbares Material für Stahlöfen, Schweissöfen, alle Arten von Flammöfen, Glasöfen, Porzellanöfen u. s. w. Aehnlich ist der Ganister, ein dichtes kieseliges Gestein, welches im gemahlten Zustande und mit Thon vermischt, zum Auskleiden der Bessemerbirnen, der Puddelöfen u. s. w. Verwendung findet.

Wasum zeigte, dass sich aus Dolomit wie aus Kalkstein und in Weissglühhitze gebrannter Magnesia ohne Anwendung eines Bindemittels gute Steine herstellen lassen, während dieselbe mit Magnesit nicht der Fall ist. Schöner Steine erhält man durch Zusatz von Thon bis zu

1) J. 1881, 502; 1884, 684; 1885, 590.

Proc., ohne dadurch die Feuerbeständigkeit der Ziegel wesentlich zu beeinträchtigen. Von ganz bedeutendem Einflusse auf die Haltbarkeit der Steine ist die Temperatur, in der dieselben gebrannt werden. Je höher die Temperatur bei dem Brennen der Steine war, desto grösser ist die Haltbarkeit derselben. Bei der Construction der Oefen zum Brennen der Steine ist es von Wichtigkeit, die Zugkanäle derartig anzulegen, dass in dem Ofen überall eine gleiche Temperatur herrscht. Dolomit-, Kalk- und Magnesitsteine, wenn sie nicht zu sehr durch solche Stoffe unreinigt sind, welche die Schmelzbarkeit befördern, schrumpfen beim Brennen in höchster Weissglut um etwa 24 Proc.; Steine, welche aus stark gebrannter Magnesia hergestellt sind, schrumpfen nur um etwa 4 Proc. Alle Stoffe, welche die Feuerbeständigkeit der basischen Steine verringern, vermehren das Schrumpfen derselben. Kalk- und Dolomitziegel werden von den bei den Eisenhüttenprocessen sich bildenden Schlacken gleich stark angegriffen, während Magnesiaziegel wesentlich widerstandsfähiger gegen dieselben sind, als die beiden anderen. Das beste Material für basische Steine ist die in höchster Weissglut gebrannte Magnesia. Die daraus hergestellten Steine zeichnen sich durch die grosse Haltbarkeit in trockener sowie in feuchter Luft, durch die grössere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der Schlacken in hoher Temperatur, und das geringe Schrumpfmass beim Brennen vortheilhaft gegen die aus Kalk oder Dolomit hergestellten Steine aus.

Steine, welche gegen schmelzende Alkalien und Schwefelalkalien beständig sind. In Norwegen, Südtirol und Nordamerika findet sich ein Gestein, welches den Namen Topfstein (Lavezstein, Giltstein, Lavezzi, Pierre Mollaire) führt; dasselbe ist an sich so weich, so dass sich leicht daraus Gefässe schneiden lassen, die durch ein einfaches Brennen Festigkeit erlangen. Das Gestein ist ein Gemisch von Talk, Chlorit und Dolomit; daraus gehauene Steine haben sich als Ausfütterung für Oefen, in welchen Alkalien und Schwefelalkalien geschmolzen werden, sehr gut bewährt. Topfstein aus Norwegen hatte nach Hempel und Jezierski (J. 1896) folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	44,3 Proc.
CaO	3,4
Fe ₂ O ₃	4,2
FeO	7,6
Al ₂ O ₃	4,3
MgO	20,7
Na ₂ O	4,7
Cl	0,2
H ₂ O	10,6

Ein Stückchen gebrannter Topfstein verlor in schmelzender Soda in einer Stunde 4 Proc., in Schwefelnatrium nur 0,02 Proc. — Um ein gleichwirkendes Gemenge herzustellen, wurde Lehm folgender Zusammensetzung:

SiO ₂	72,82 Proc.
Fe ₂ O ₃	4,04
Al ₂ O ₃	10,48
CaO	0,62
MgO	0,31
Na ₂ O	5,66
CO ₂	0,09
H ₂ O	5,63

gemischt mit Magnesia aus Stassfurt oder mit Dolomit.

Versuche ergaben, dass ein Gemisch aus 100 Th. Magnesia und 142 Th. Lehm widerstandsfähiger gegen Alkalien, aber weniger feuerfest ist als Topfstein; ferner, dass ein aus einem Gemisch von 236 Th. Dolomit mit 325 Th. trockenen Lehms oder 384,6 Th. grubenfeuchten Lehms hergestellter Stein in hohem Maasse gegen schmelzende Alkalien widerstandsfähig ist, so dass er den natürlichen Topfstein in dieser Eigenschaft völlig zu ersetzen vermag, denselben in Bezug auf Feuerbeständigkeit jedoch wesentlich übertrifft.

Schmelztiegel. Von Schmelztiegeln verlangt man, dass sie einer hohen Temperatur ohne Schmelzung oder Sinterung widerstehen, schroffe Temperaturwechsel aushalten und der Einwirkung der Asche und in gewissen Fällen auch Stoffen widerstehen, welche als Flussmittel wirken, z. B. Bleiglätte u. dgl. Sie sind meist aus Thon und Graphit, zuweilen aus Kohle, Speckstein, Thonerde u. s. w. — Die hessischen oder Grossalmeroder Tiegel werden aus 1 Th. Thon (von 71 Th. Kieselsäure, 25 Th. Thonerde und 4 Th. Eisenoxyd) und $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Th. Quarzsand angefertigt. Sie sind feuerfest, vertragen schnellen Temperaturwechsel; zu manchen Zwecken sind sie zu porös; wegen ihres grossen Kieselgehaltes werden dieselben von

Alkalien, Bleioxyd u. dgl. durchlöchert. — Scharmottetiegel bestehen aus Thon, der Quarzsand, Scharmotte u. dgl. versetzt ist. — Graphittiegel, Isper oder Passauer Tiegel werden in Nürnberg, in Hafnerzell und Oberzell bei Passau, zu Achenrain in Tyrol aus 1 Th. feuerbeständigem Thone und 3 bis 4 Th. Graphit angefertigt. In den Nürnberger und Dresdener Fabriken wendet man Ceylongraphit und feuerfesten Thon, in amerikanischen Fabriken Graphit aus den Gruben von Ticonderoga (N. Y.) an. Die Graphittiegel vertragen den grössten Temperaturwechsel und schwinden höchst selten. In Stourbridge werden Tiegel aus 2 Th. Thon und 1 Th. Koks angefertigt. Tiegel, welche in ihrer Masse Kohle enthalten, wirken reducirend auf die darin zu behandelnden Oxyde, sie werden daher vorzugsweise zu Metallschmelzungen angewendet. In neuerer Zeit wendet man zum Schmelzen der Metalle auch nicht selten Kalk- oder Kreidetiegel, oder auch Magnesiatiegel an.

Thonröhren dienen theils als Wasserleitungsröhren, theils zur Anlage unterirdischer Wasserabzüge auf nassen Grundstücken; letztere heissen Drainröhren. Wird Thonbrei in einem damit gefüllten Behälter, mittels eines Stempels, durch eine kreisrunde Oeffnung herausgepresst, in deren Mittelpunkt centrirt ein etwas kleinerer Pfropf feststehend angebracht, so erhält der hervortretende Thonkörper die Gestalt einer Röhre.

Mörtelstoffe.

Die zur Herstellung von Mörtel verwendeten Stoffe werden theils schon durch die Wirkung des Wassers genügend zerkleinert (Kalk), oder sie müssen mechanisch gemahlen oder pulvernt werden (Cement, Gyps). Mit Wasser gemengt erhärten sie entweder nur an der Luft oder auch im Wasser. Man kann daher die zum Verbinden und Ueberziehen (Verputzen) von Steinen u. dgl. verwendeten Bindemittel eintheilen in

A. Bindemittel, welche nur an der Luft erhärten:

1. Gyps, erstarrt durch Bindung von Wasser: $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2. Kalk, zerfällt beim Benetzen mit Wasser zu Kalkhydrat, welches durch Aufnahme von Kohlensäure erhärtet (Luftmörtel).

B. Bindemittel, welche an der Luft und im Wasser erhärten (hydraulische Bindemittel):

3. Hydraulische Kalke löschen sich mit Wasser benetzt ganz oder theilweise zu Pulver.

4. Romancemente, welche aus thonreichen Kalkmergeln durch Brennen unterhalb der Sintergrenze gewonnen werden und durch mechanische Zerkleinerung in Mehlform gebracht werden müssen.

5. Portlandcemente werden aus Kalkmergeln oder künstlichen Mischungen von Thon und Kalk durch Brennen bis zur Sinterung und darauf folgender Zerkleinerung bis zu Mehlfeinheit gewonnen; sie enthalten auf 1 Th. sog. Hydraulefactoren (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) bis 2,2 Th. Kalk und haben in der Regel ein spec. Gewicht von mehr als 3.

6. Hydraulische Zuschläge sind natürliche oder künstliche Stoffe, welche nur durch Verbindung mit Aetzkalk hydraulisch erhärten, z. B. Puzzolanerde, Santorinerde, Hochofenschlacken u. s. w., sowie der aus geeignetem vulkanischen Tuff (Trassstein) erzeugte Trass.

7. Puzzolancemente werden durch innigste Mischung von pulverförmigem Kalkhydrat mit staubfein zerkleinerten hydraulischen Zuschlägen gewonnen.

8. Gemischte Cemente erhält man durch Mischung fertiger Cemente mit geeigneten Zuschlägen. Derartige Bindemittel sind nach dem Grundstoff unter Angabe des Zuschlages ausdrücklich als gemischte Cemente zu benennen. (Vgl. J. 1886, 567; 1887, 836 u. 849.)

Gyps. Der Gyps, wasserhaltiges Calciumsulfat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gehört zu den verbreitetsten Mineralien und bildet theils für sich, theils mit dem Anhydrit, CaSO_4 , Lager und Stöcke, zuweilen, z. B. am Südhause, sogar ganze Gebirgsmassen.

Der krystallisirte Gyps löst sich in 445 Th. Wasser von 14° auf; die Löslichkeit des Gypses wird durch Gegenwart von Salmiak vermehrt. Nach Le Chatelier (J. 1892) verliert Gyps bei 128° von seinen beiden Moleculen Hydratwasser 1,5 Mol., wobei eine Verbindung $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ entsteht, die ihr Wasser erst bei 163° abgibt. Erhitzt man concentrirte Gypslösung bei 130 bis 150°, so scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ aus. Diese Verbindung bildet auch den wesentlichsten

neil des Kesselsteines in den mit Meerwasser gespeisten Dampfkesseln ¹⁾. Ebenso ist der gebrannte Gyps des Handels nicht wasserfrei, sondern ein Hydrat mit $0,5\text{H}_2\text{O}$. Die Zersetzung beginnt bereits bei 110° , wird jedoch erst bei einer Temperatur von 100 bis 130° lebhaft. Der entwässerte Gyps, gebrannter Gyps, hat die Eigenschaft, das Wasser, welches er durch Erhitzen verlor, wieder aufzunehmen und dabei zu starren. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Gypses zum Giessen und Mörtel. Der über 200° gebrannte Gyps heisst todtgebrannt, weil er erst nach einiger Zeit mit Wasser eine langsam erhärtende Masse gibt. (Vgl. J. 1893, 747; 1894, 784.)

Beim Brennen von Gyps sollte man nicht, wie beim Brennen des Kalkes, die zu brennenden Gypssteine mit Brennstoff durchschichten, weil sonst der Gyps oberflächlich Schwefelcalcium ($\text{CaSO}_4 + 4\text{C} = \text{CaS} + 4\text{CO}$) reducirt werden kann.

Der einfache, oft verwendete Gypsofen (Fig. 589) besteht aus vier starken Mauern *A*, welche oben mit einem flachen Gewölbe überspannt sind, welches einige Abzugskanäle *a* enthält. In zwei einander gegenüberstehenden Mauern befinden sich die zum Feuern dienenden Schürlöcher. In dem Ofenraum baut man nun die grössern

Fig. 589.

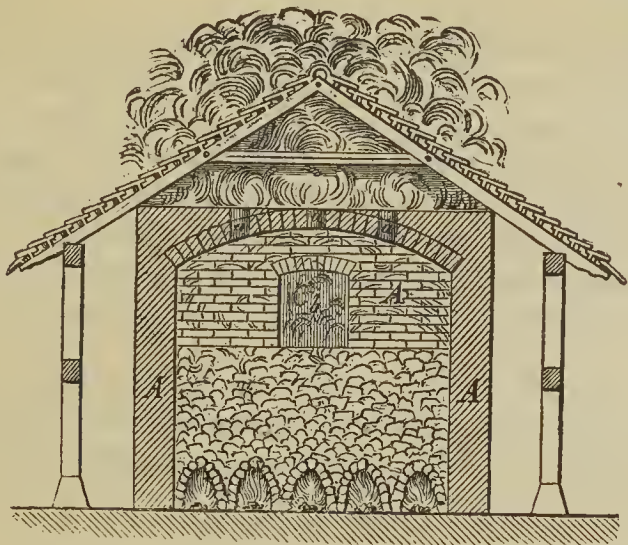
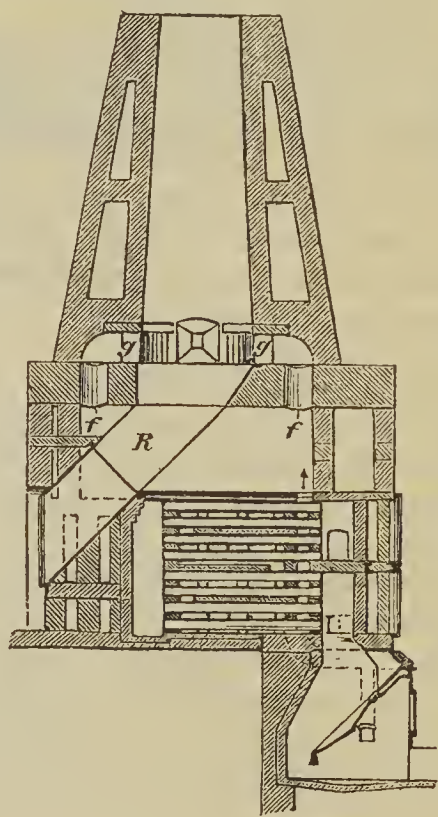


Fig. 590.



Gypssteine zu kleinen Gewölben oder Feuergassen auf, schüttet darauf den übrigen Gyps und unterhält in den Schürlöchern ein Holzfeuer. Öffnung *b*, zum Belüften und Entleeren des Ofens, wird während des Brennens verschlossen.

Beim Schachtofen von Riva wird die Brennstoffe mittels Gebläses durch unter dem Ofenschacht in Abtheilungen neben und über einander angeordneten Heizkammern und durch Kanäle *f* (Fig. 590) und seitliche Schlitz *g* hindurch in den Ofenschacht eingeblasen, an dessen unteres Ende sich zum Ausziehen des gebrannten Gypses dienendes schräges Rohr *k* anschliesst (1889).

Auch werden Oefen mit beweglichen Wagen verwendet (J. 1883, 651). Der gebrannte Gyps wird gemahlen und gesiebt.

Feinere Gypssorten (für Stuck, Figuren) werden erst gemahlen, dann in grossen eisernen Schalen mit Rührwerk erhitzt. Das Wasser entweicht unter starkem Aufwallen des Gypspulvers.

1) Fischer: Chemische Technologie des Wassers (Braunschweig, Vieweg) S. 216.

Anwendung. Ungebrannter Gyps wird zuweilen als Baustein angewendet, löst sich aber mit der Zeit durch Regen auf. Der dichte, feinkörnige Alabaster wird zu Bildhauarbeiten u. dgl. verwendet. Gemahlener Rohgyps dient als Düngemittel, vorzüglich zur Bestreuen der Wiesen und des Klees.

Bei Anwendung des entwässerten Gypses zum Giessen und zu Abdrücken zur Vervielfältigung von Gegenständen verwendet man einen dünnen Brei aus 1 Th. gebranntem Gyps und 2 bis 2,5 Th. Wasser; durch die entstehenden Gypskrystalle ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wird das übrige Wasser mechanisch eingeschlossen. Das Erhärten des Gypses erfolgt bei gut gebranntem Gyps in 1 bis 2 Minuten und unter geringer Erwärmung. Oft auch benutzt man Formen von Gypsmodell zum Giessen von Zink und Bronze oder zur Vervielfältigung galvanoplastischer Gegenstände, namentlich zu Modellen in der Porzellan- und Fayencefabrikation u. s. w.

Um das Erhärten des Gypsbreies zu verzögern, giesst man Leim zu, welcher ausserdem dem Gyps grössere Härte, einen gewissen Grad von Durchscheintheit und ein marmorähnliches Ansehen ertheilt. Den so gemischten Gyps verwendet man hauptsächlich zu architektonischen Verzierungen, sog. Stuck, Gypsmarmor. Um gefärbten Gypsmarmor darzustellen, rührt man den Gyps mit Farben, z. B. Colcothar, Russ, Indig u. s. w. an, oder macht aus dem gefärbten Gypse Kuchen, welche man übereinander legt und durchschneidet, um gebänderten Gyps zu erzeugen. Kuhlmann empfiehlt die Anwendung einer Lösung von Kaliummanganat, in welcher man den Gyps anrührt, um schön gefärbte künstliche Steine zu erhalten. Ein Gemisch von feinem Gyps und gepulvertem Frauenspath (Gypsspath) mit Leimwasser gibt die zu ornamentalen Zwecken angewendete Scagliola (von scaglia, Schuppe, Rinde). Der ungebrannte Gyps dient unter dem Namen Annalin, Lenzin zum Verfälschen von Ultramarin u. dgl. und wird in der Papierfabrikation als Füllstoff verwendet; ebenso in der Appretur von Gewebe.

Härten des Gypses. Zur Herstellung des Alaungypses (französischer) Stuck, Marmocement, *plâtre gluné*) werden Gypsgegenstände in eine Lösung von 600 g Alaun in 3 l Wasser getaucht, oder man rührt gepulverten Gyps mit Alaunlösung an und brennt dann nach dem Trocknen zum zweiten Male. Die Härte des Products tritt erst dann hervor, wenn man das Pulver mit Alaunlösung anmacht. — Pariancement ist durch Boraxlösung gehärteter Gyps.

Das Härten von Gyps mit Wasserglaslösung ist schwierig auszuführen. Besser wirkt Kieselfluorwasserstoffsäure. Das Erhärten des Gypses wird verzögert, wenn man dem gebrannten Gypspulver 2 bis 4 Proc. Eibischwurzelpulver zufügt und die Mischung mit 40 Proc. Wasser zum Teige knetet.

Fertige Gypsgegenstände nehmen, wenn sie mit Stearinsäure oder mit Paraffin getränkt sind, einen gewissen Grad von Durchscheintheit und durch Reibung gute Politur an, so dass sie dem mit Wachs getränkten Meerscham ähnlich. Um der Masse ein besonders warmes Ansehen zu geben, gibt man dem Paraffin durch Zusatz von Gummigutt und Drachenblut eine schwach röthlichgelbe Färbung.

Um Gypsabgüsse abwaschbar zu machen, trinkt man sie mit Barytwasser, wo sich Baryumsulfat und Aetzkalk bilden, welcher letztere an der Luft bald in Carbonat übergeht; so behandelte Abgüsse werden nach dem Trocknen zum Schutze noch mit einer weingeistigen Seifenlösung überzogen. Zu gleichem Zwecke wendet Leuchs Barytkalkwasser und Filsing erst Barytwasser, dann gesättigte Borsäurelösung an (J. 1878 u. 1885). Dennstedt (J. 1890) trinkt die Gypsabgüsse mit gelöster Kieselsäure, dann mit Barytwasser, Wachsmuth (J. 1890) erst mit Baryt, dann mit Oxalsäure, Schleisner (J. 1893) Ammoniumtriborat.

Scott's Gypscement oder Selenitmörtel (1856) wird dargestellt durch die Einwirkung der Dämpfe von brennendem Schwefel auf gebrannten glühenden Kalk. Schoenher (J. 1872) wies nach, dass Scott's Cement einfacher durch Zusammenschmelzen von Aetzkalk mit gebranntem schwefelsauren Calcium dargestellt werden kann¹⁾.

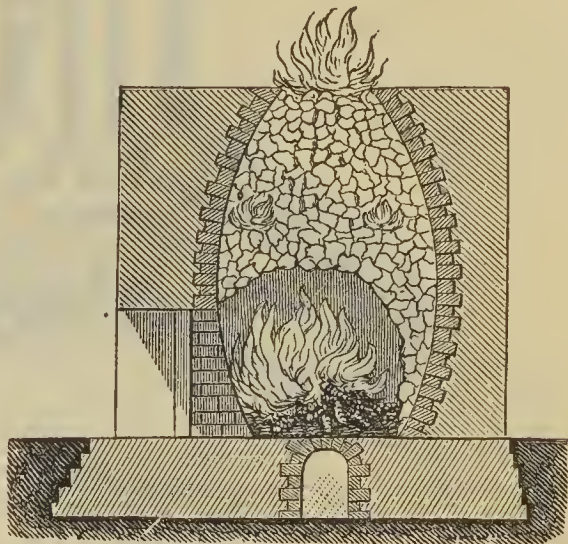
Kalk. Das zur Herstellung von gebranntem Kalk (Calciumoxyd, CaO) dienende Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk, CaCO_3) bildet die Hauptmasse der Schalen der Mollusken und findet sich in gewaltigen Massen als körniger Kalk (Urkalium), Marmor, Kalkspath, Arragonit, Kreide und Kalkstein.

1) Magnesiacement. Sorel fand (J. 1867, 413), dass gebrannte Magnesia in Lösungen von Chlormagnesium eine erhärtende, weisse Masse liefert, die über 20 Th. Sand bindet, auch in flüssigem Zustande mit dem Pinsel aufgetragen zur Härtung von Mauern gebraucht werden kann. Die Magnesia ist in der dichten Form anzuwenden, wie man sie durch Glühen bei hohen Hitzgraden gewinnt. Der Sorel'sche Cement hat sich nicht bewährt (J. 1880, 834); besser soll der mit gefällter Kieselsäure versetzte sein (J. 1891, 807; 1893, 748).

Technische Anwendung findet Marmor zu Bildwerken und zum Entwickeln von Kohlensäure, der Kalkspath (Doppelspath) zu optischen Instrumenten, die Kreide als Farbe- und Schreibmaterial, der Kalkstein in der Soda- und Glasfabrikation, im Hüttenwesen, Darstellung von hydraulischem Mörtel und als Bau- und Pflastermaterial. Der lithographische Stein ist ein gelblichweisser, schiefriger Kalkstein, welcher zu Solenhofen und Jena im Jura in Bayern vorkommt, und zur Lithographie angewendet wird. Die Kreide hat ausgedehnte Lager im nördlichen Deutschland, in England, Dänemark und Frankreich.

Kalkbrennen. Die gewöhnlichen Kalköfen (Fig. 591) baut man oft in den Hohlraum des Kalksteinbruches hinein. Man bildet aus den grössten Kalksteinen ein schalenförmiges Gewölbe von 1,3 bis 1,6 m Höhe, welches als Feuerraum dient; auf dieses schüttet man durch die Gicht die übrigen Kalksteine. Durch die Abzugöffnung wird nun der Ofen allmählich angewärmt, dem Zerbersten der grossen, das Gewölbe bildenden Steine vorzubeugen. Allmählich wird das Feuer verstärkt; sobald der Kalkstein unter der Decke als eine weissglühende Masse erscheint, wird der Kalk aus dem Ofen entfernt und ein neuer Brand begonnen. Ein Brand dauert in der Regel 36 bis 48 Stunden.

Fig. 591.



Bei den Kalköfen mit ununterbrochenem Brande gibt man den Kalkstein schichtenweise mit dem Brennstoff (Torf, Braunkohle, Steinkohle) durch die Gicht auf und entfernt den gewonnenen Kalk von Zeit zu Zeit unten, oder die Feuerung ist in einer gewissen Höhe und zwar ausserhalb der Sohle eines Schachtes angebracht, so dass der Kalkstein in dem Ofen mit dem Brennstoff nicht in Berührung tritt, sondern nur durch die Flamme erhitzt wird. Sobald durch die an der Ofensohle befindliche Abzugöffnung der Kalk herausgezogen wird, sinkt der Kalk nach, und es wird durch die Gicht wieder frischer Kalkstein eingetragen. Die Wärme wird also weit besser genutzt als bei den vorigen Öfen. — Auch der Ringofen (S. 752) wird vielfach zum Kalkbrennen gebraucht. Er erfordert für 100 Th. gebrannten Kalk etwa 16 Th. Steinkohle¹⁾. Nach Eckardt (J. 1895) bewährten sich folgende Formen der sog. Ringöfen. Es zeigt Fig. 592 (S. 764) einen Ofen mit 3 Schenkeln, der für 2, 3 oder auch 4 Lauffeuer oder Productionen von 60 bis 150 oder 200 t Kalk, für den Arbeitstag, aber auch für weniger als 60 t, eingerichtet werden kann, dann Fig. 593 (S. 764) einen Ofen mit 4 Schenkeln, der für 3 und 4 Lauffeuer oder Productionen von 90 bis 200 t Kalk für den Arbeitstag passt²⁾. Der Dietzsch'sche Etagenofen (S. 768) hat sich ebenfalls bewährt (J. 1886, 593; 1889, 829).

Der Kalkofen von Solvay ist mit einer mechanischen Entleerungsvorrichtung versehen. Ein von unten in den Brennschacht hineinragender Kegel *M* (Fig. 594 u. 595 u. 596) drängt den ununterbrochen nachsinkenden Kalk seitwärts, wo der garen Kalk von einer Leiste *N* der auf Rollen *G* ruhenden Scheibe *D* auf eine äussere, gleichzeitig mit der Scheibe *D* kreisende Scheibe *P* geschoben wird, von welcher ein Abstreicher *L* den Kalk in einen Absturz *V* bez. Wagen *W* befördert. Statt des Kegels *M* und der kreisenden Scheibe *D* kann auch eine schneckenartige Vorrichtung *S* verwendet werden. Zur Aufnahme dieser Ausziehvorrichtung für den garen Kalk dient ein allseitig geschlossener

1) Im Hoffmann'schen Ringofen sind zum Brennen von 100 Th. Kalk 10 bis 16 Th. Steinkohle erforderlich. Die grössten Ringöfen liefern täglich 60 bis 70 t gebrannten Kalk (J. 1893, 743; 1894, 783).

2) Vgl. J. 1892, 675; 1893, 743; 1894, 783; 1899, 714.

Raum unterhalb des Brennschachtes. Die zur Verbrennung nöthige Luft wird durch Rohr *T* eingepresst (J. 1889).

Gegenwärtig wendet man in Rüdersdorf, in Hartmannshof in Bayern u. s. w. Gasfeuerung zum Kalkbrennen an (vgl. J. 1876, 176; 1878, 716).

Fig. 592.

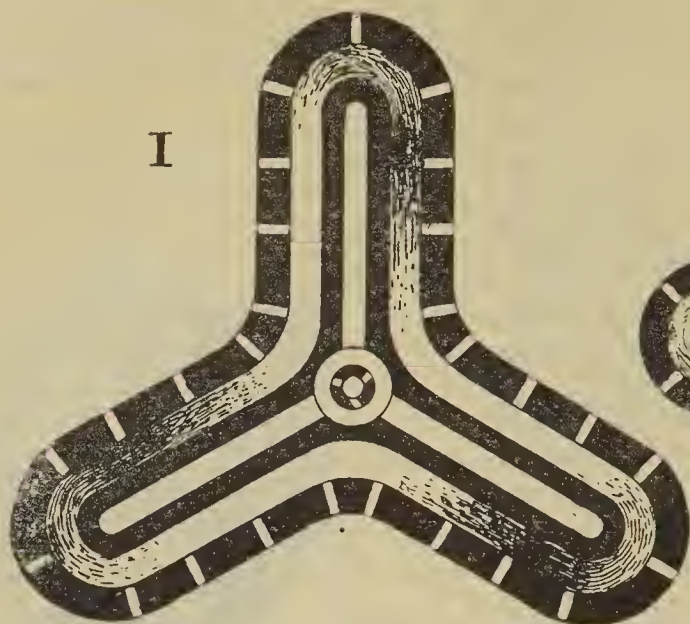


Fig. 593.

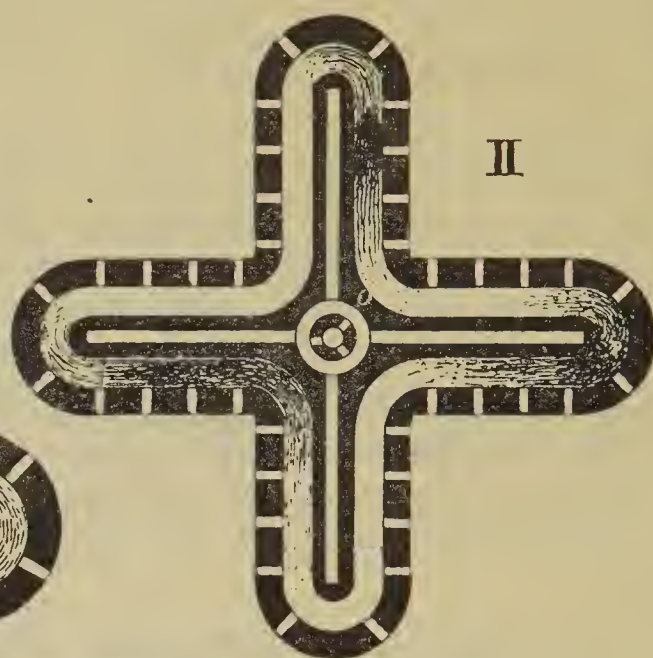


Fig. 594.

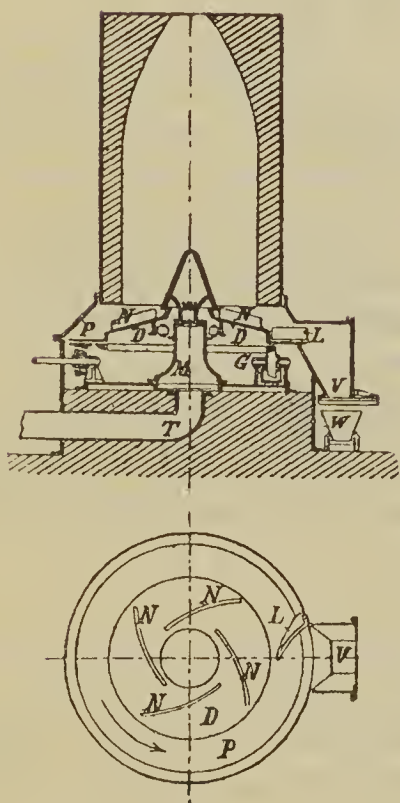


Fig. 595.

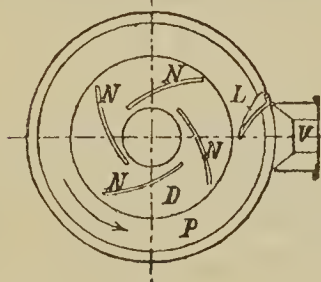
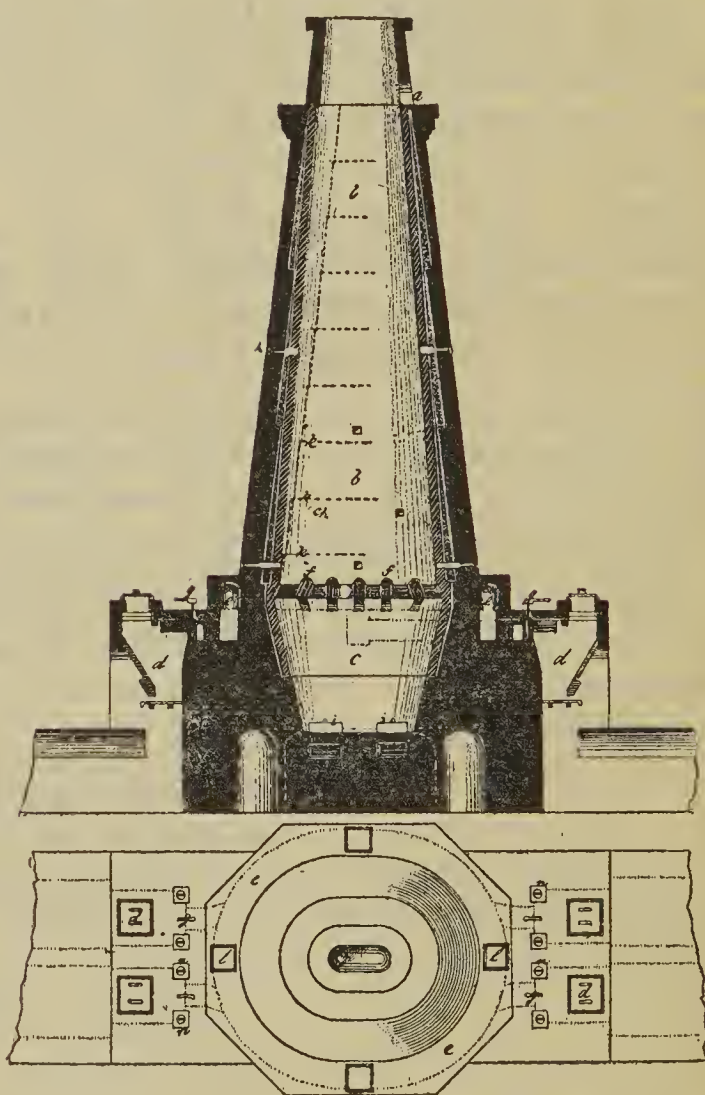


Fig. 596.



Der Schachtofen mit Gasfeuerung zu ununterbrochenem Brennen Kalk und Cement nach Steinmann (J. 1891) ist mit Generatoren *d* (Fig. 596) Gasringkanal *e* und Gasklappen *g* versehen. Der Kalk wird bei *a* eingefüllt und bei *b* gebrannt abgezogen. Bei *h* sind Schauöffnungen angebracht (J. 1897, 763).

Bei Neumann's Kalkofen (J. 1896) gleicht der mit feuerfesten Steinen ausgekleidete Füllraum einem Cylinder mit aufgesetztem Kegelstumpf, wodurch ein Spiessen oder Hängenbleiben des Kalkes bei normalem Betriebe vermieden wird. Ein Eisenmantel hindert das Eindringen falscher Luft durch Risse und Sprünge. Die Gase treten durch mehrere Kanäle gleichmässig vertheilt in den Schacht, während die erforderliche Luftmenge durch Oeffnungen und Rosetten der Kalkabzugthüren zuströmt, wodurch der Kalk gekühlt, die Luft vorgewärmt wird. (Vgl. Fig. 597 und 598.) Die zur Gasung erforderliche Luft gelangt, geregelt durch stellbare Schieber der Aschenfallthür, unter den Rost. Eine Eisenpfanne dient zur Aufnahme der Asche. Zur Beobachtung

Fig. 597.

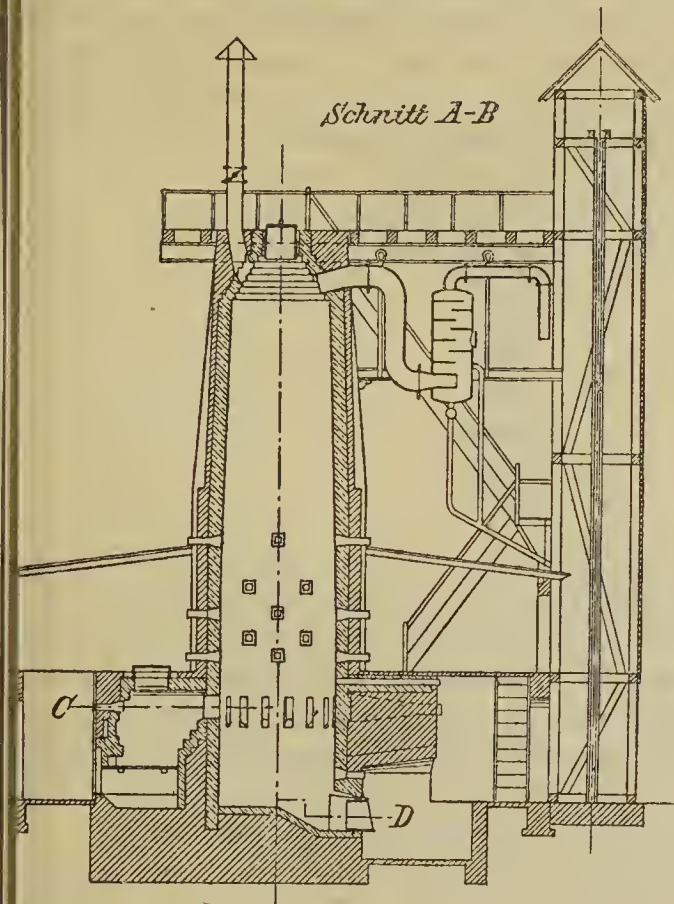
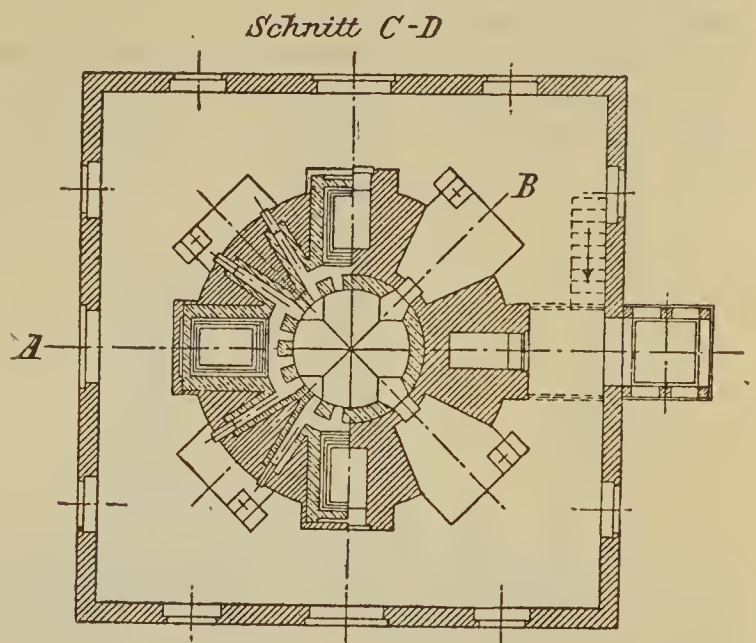


Fig. 598.



sind entsprechend gruppirte Schaulöcher angeordnet. Die Gase werden zur Verwendung in Zuckerfabriken gewaschen. Der Ofen wird mit einem Deckel geschlossen, oder es wird ein Trichter angeordnet, dessen

oben ein mittels Krahn und Kette bewegter Eisenblechkegel bildet, so dass die Füllung binnen einigen Secunden erfolgen kann und das Ansaugen von Luft vermieden wird. Beim Anheizen wird der Zug durch einen Schlot mit Drosselklappe erzielt.

Die Brenntemperatur des kohlensauren Kalkes beträgt nach Herzfeld (1897) 900 bis 950°; im Kohlensäurestrom wurde Marmor bei 900° nicht zersetzt, bei 1030° vollständig gebrannt¹⁾. Die Zersetzung von Kalkhydrat beginnt bei 470 bis 500°. — Beim Erhitzen von Kalk werden bei Bildung von 1 k Kalkhydrat 150 w frei, so dass die höchste Temperatursteigerung beim Kalklösen 468° beträgt. — Gebrannter Kalk schmilzt schon bei 1600 bis 1650° zu glasigen Massen zusammen. Diese löschen sich in heissem Wasser nur langsam, in kaltem dagegen erst nach 8tägigem Liegen ab. Auch von Salzsäure wurden die Stücke nur langsam angegriffen. Der geschmolzene Kalk, weil er der Poren entbehrt, durch

1) Nach Le Chatelier ist die Dissociationsspannung des kohlensauren Calciums

Temperatur	Druck
547°	27 mm
625	56
740	255
810	678
812	763
865	1333

Die Temperatur in Kalköfen beträgt nach Classen u. A. 1200 bis 1300° (J. 1897).

welche das Wasser in das Innere dringen kann, löscht sich also sehr schwer ab. Im Sinne der Praxis kann derselbe als todtgebrannt gelten. — Im überhitzten Wasserdampf wird kohlen-saurer Kalk schon bei 790° völlig gebrannt, während bei gleicher Temperatur im Luftstrom nur 30 Proc. gebrannt wurden. Auch kohlen-saure Alkalien verlieren beim Glühen im Wasserdampf bei 800° einen Theil ihrer Kohlensäure und bilden 15 bis 22 Proc. Alkalihydrat. — Koks-zuschlag hat auf die Brenntemperatur keinen Einfluss.

War der angewendete Kalkstein ziemlich reines Calciumcarbonat, so bildet der Kalk beim Uebergiessen mit Wasser einen fetten Brei, daher fatter Kalk genannt. Magnesiahaltiger Kalk nennt man magern Kalk; bei 25 und 30 Proc. ist der Kalk bereits unbrauchbar. Enthält der Kalk Kieselsäure, so löscht er sich langsam oder gar nicht, er ist „todtgebrannt“.

Wird gebrannter Kalk mit etwa $\frac{1}{3}$ Wasser übergossen, so erhitzt er sich und zerfällt zu einem weissem Pulver (Mehlkalk, Kalkhydrat, Calciumhydrat, $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Zur Herstellung des Mörtels löscht man mit 3 bis 5 Th. Wasser an und sumpft ihn ein, d. h. man lässt ihn in einer Kalkgrube ablaufen. Dadurch wird der Kalkbrei mit der Zeit noch fatter, indem die in dem frisch gelöschten Kalke immer noch sich findenden unaufgeschlossenen Theile durch die Einwirkung des Wassers mit der Zeit sich zertheilen.

In Wasser fein zertheiltes Calciumhydrat bildet den Kalkbrei, welcher mit Wasser verdünnt die Kalkmilch liefert. Letztere gibt durch Absetzen das Kalkwasser.

Löslichkeitstabelle für Kalk in Wasser (J. 1897, 767):

	1 Th. CaO braucht Th. Wasser
bei 15°	776
„ 20	813
„ 30	885
„ 40	962
„ 50	1044
„ 60	1158
„ 70	1330

Gebrannter Kalk wird zur Darstellung des Aetzkalis und Aetznatrons aus den kohlen-sauren Alkalien verwendet. Gelöschter Kalk dient zur Darstellung des Ammoniaks aus Salmiak und der Ammoniakwiedergewinnung aus den Salmiaklaugen der Ammoniaksoda-fabrikation, zur Fabrikation des Chlorkalkes, zur Gewinnung des Zuckers aus dem Rübensafte, in der Verarbeitung der Melasse, in der Gerberei zum Enthaairen und Vorbereiten der Häute, in der Bleicherei zum Bäumen der Baumwollgewebe, zur Fabrikation von Alaun und Aluminiumsalzen aus Kryolith, als Polirmittel und bei der Ausbringung der Metalle als schlackebildender Zusatz. Die wichtigste Anwendung des Kalkes ist aber die zur Bereitung von Mörtel.

Luftmörtel. Bleibt gelöschter Kalk an der Luft sich selbst überlassen, so trocknet er nach und nach unter Wasserabgabe und Kohlensäureaufnahme aus, wobei er stark schrumpft und Risse bekommt. Wird hierbei die Luft abgehalten und zugleich ein angemessener Druck angewandt, so erlangt das Calciumhydrat nach dem Trocknen Marmorhärte. Für Bauzwecke versetzt man den Kalkbrei mit Sand und ähnlichen Stoffen, welche mit ihm ein festes Compensat, zum Theil unter Umständen auch eine chemische Verbindung eingehen sollen, die mit den Bausteinen ein Ganzes bildet. (J. 1886, 595.)

Die Erhärtung des Mörtels geschieht so allmählich, dass sie selbst nach hunderten Jahren noch nicht ihren Höchstwerth erreicht hat. Petzholdt u. A. meinen, dass mit der Erhärtung des Mörtels häufig eine Zunahme an löslicher Kieselsäure zu bemerken ist. Nach Mothes (J. 1884) bildet sich erst Carbonat, dann unter Umständen Silicat (vgl. J. 1870, 300; 1889, 830) unter Abgabe des Wassers. (Vgl. J. 1889, 855.) Nach Donath (J. 1895) ist Silicatbildung zweifelhaft. (Vgl. auch J. 1897, 769; 1898, 724.)

Hydraulischer Kalk. Im ungebrannten Zustande sind die hydraulischen Kalkarten eine Gemenge von Calciumcarbonat mit Kieselsäure oder einem Silicat, wesentlich Aluminiumsilicat. Nur die lösliche Kieselsäure verwandelt den Kalk in hydraulischen Kalk. Thonerde und Eisenoxyd sind auf das Erhärten des hydraulischen Kalkes erst dann von Einfluss, wenn durch starkes Erhitzen bis zum Schmelzen diese Stoffe sich chemisch mit der Kieselsäure verbunden haben. Die hydraulischen Kalke bilden den Uebergang vom Kalk zum Romancement.

Hauenschild (J. 1893) beschreibt die Anlage von Le Teil, welche jährlich 9 Millionen Säcke zu 50 k hydraulischen Kalk liefert. Das Brennen geschieht in Schachtföfen (Fig. 5) welche an den Bergabhang gebaut sind. Es wird immer ein kleiner Wagen von 1,3 cbm Inhalt

er 1650 k Kalksteine fasst, auf einmal in den Ofen gebracht, dazu kommen 120 k einer mageren anthracitischen Kohle ; es wird etwa alle Stunden eine solche Menge eingesetzt. Ein Ofen liefert täglich 180 hk, häufig auch 200 hk und mehr. Gezogen wird 14 bis 16 Mal am Tage und zwar wird einfach ein Karren unter die Zugöffnung hineingeschoben und die einzelnen Roststäbe herausgezogen. Mittlerweile sind die Steine alle so verkleinert, dass sie zerfallen, ohne einen zu grossen Druck auf die anderen Roststäbe auszuüben. Eine eigenthümliche Vorrichtung ist unten der gitterartig durchbrochene Kegel, der dazu dient, die Speiseluft möglichst in die Mitte einzuführen. Die Steine sind sehr scharf gebrannt; es beweist sich das dadurch, dass von diesen selben Steinen, dasjenige, was sich nicht löschet (das sind 12 bis 14 Proc.) zu einem ganz vorzüglichen Portlandcement verarbeitet wird. Man gewinnt dort drei Producte. Das Material kommt heraus, wird in 15 cm hohen Lagen gegeben und mit grossen Brausen bespritzt. Dann kommt wieder solch eine Lage und so fort bis zum Heraus. Dann bleiben sie so liegen und kommen in grosse Siebe und von da direct in die Packe. Im gebrannten Zustande ist die Zusammensetzung im Durchschnitt die folgende :

Kieselsäure	23,6 Proc.
Thonerde	1,4
Eisenoxyd	0,8
Kalk	64,7
Magnesia	1,4
Schwefelsäure	0,5
Wasser	7,6

Der „chaux du Teil“ ist in Folge seines geringen Eisengehaltes fast ganz weiss, der Abbindeprocess geht sehr langsam vor sich.

Romancement. Der sog. römische Cement wird hergestellt durch Brennen kalkiger Thonieren (nicht bis zur Sinterung) und Mahlen. Das Pulver gibt einen hydraulischen Mörtel, welcher meist rascher bindet als Portlandcement, aber nicht dessen Festigkeit erlangt. Michaëlis (J. 1883) fand bei der Analyse verschiedener Sorten Romancement :

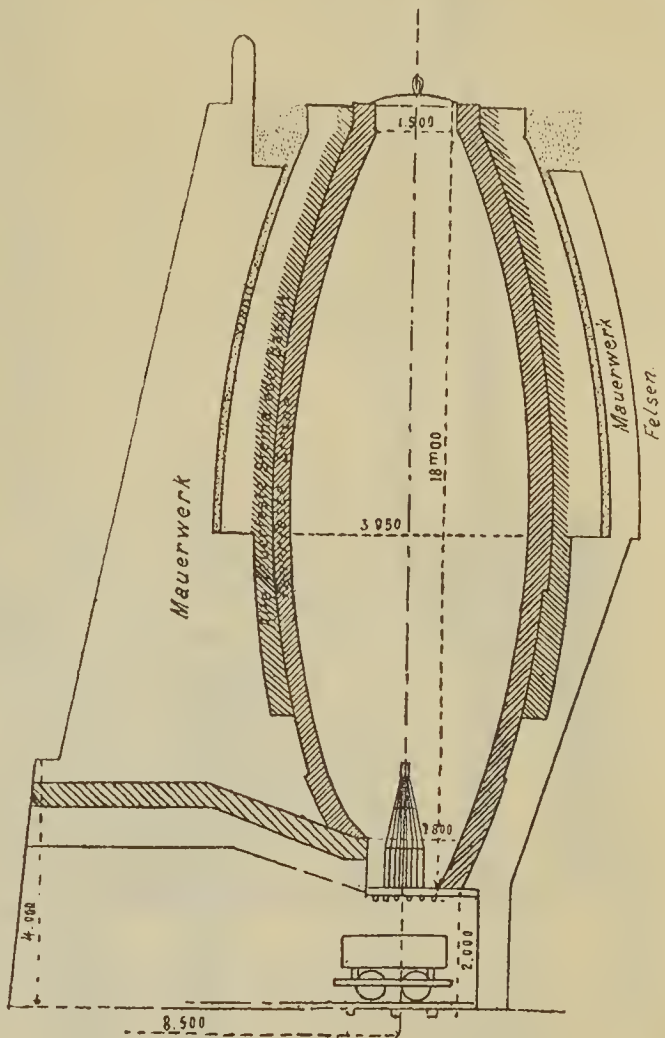
	I	II	III	IV
Kalk	58,38	55,50	47,83	58,88
Magnesia	5,00	1,73	24,26	2,25
Kieselsäure	28,83	25,00	5,80	23,66
Thonerde	6,40	6,96	1,50	7,24
Eisenoxyd	4,80	9,63	20,80	7,97

Die Analysen sind auf den Cement im kohlenensäure- und wasserfreien Zustande berechnet. I ist Romancement aus Kalkstein vom Krienberge bei Rüdersdorf, der oberen Abtheilung des Muschelkalks angehörend. — II aus Kalksteinnieren von der Insel Sheppey; gelblichbraun, derb und fest. — III aus Kalkstein, der das Lager von Bleierz bei Tarnowitz bedeckt. — IV aus reinem und magerem Kalkstein von Hausbergen (vgl. J. 1897, 741).

Portlandcement. Der Portlandcement¹⁾, der beste aller Mörtelstoffe, zeichnet sich dadurch aus, dass die Rohmischung bis zur Sinterung gebrannt und dann gemahlen wird.

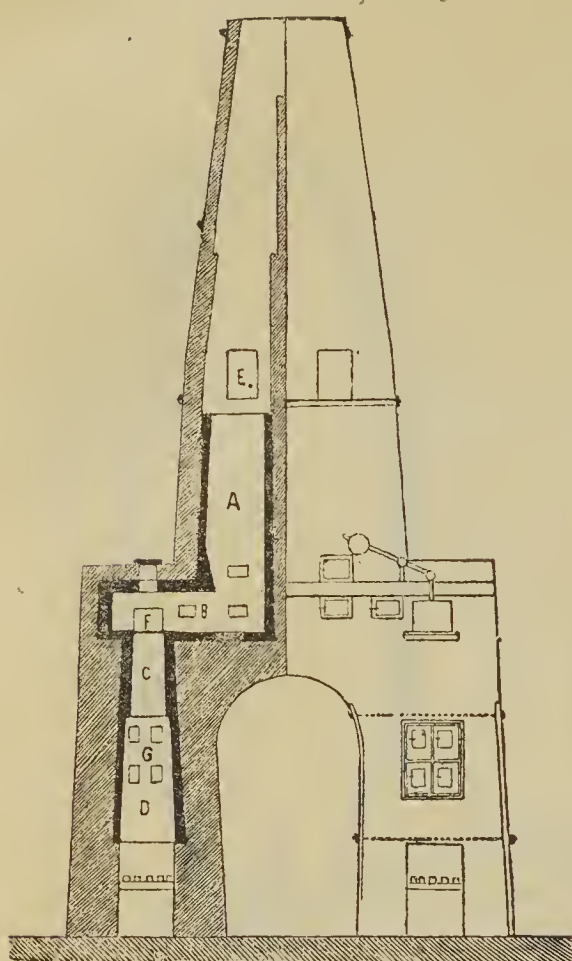
1) Der Portlandcement (der Name ist durch die mit dem Portland-Baustein übereinstimmende Farbe entstanden) wurde zuerst 1824 von J. Aspdin in Leeds dargestellt. Vgl.

Fig. 599.



Zur Herstellung desselben wird das Gemisch von Kalkstein und Thon oder entsprechende natürlich vorkommende Gestein fein gemahlen, zu Steinen gepresst, me-

Fig. 600.



getrocknet (J. 1889, 827) und gebrannt. Im Brennen¹⁾ geschieht in Schachtöfen, in Ringöfen oder in sog. Etagenöfen. Bei dem Malstatt in Betrieb befindlichen Ofen von Dietzsch (Fig. 600) wird der künstlich getrocknete Rohse durch Fülltrichter *E* in den Vorwärmer *A* geführt, rollt auf dem überwölbten Verbindungskanal *B* und wird mittels schaufelförmiger Werkzeuge von der Arbeitsöffnung *F* aus in den Schmelzraum weiter befördert. Behufs Vorwärmung wird auch das während des Tages gesammelte Ungare durch die 2 Arbeitsöffnungen eingeführt und auf besagter Sohle des Verbindungskanals gelagert. Etwa an den Wänden des Schmelzraumes *C* angeschweisene Klinker werden durch Oeffnungen *G* losgestossen, so dass sie in den Kühlraum *D* fallen. 100 T Cement erfordern in diesem Ofen nur 9 bis 19 T Kohlen, im Ringofen 16 bis 23 Th. und im Schachtöfen 20 bis 28 Th. Koks (vgl. J. 1885, 600; 1887, 850).

Diese verschiedenen Angaben erklären sich theilweise aus der verschiedenen Beschaffenheit der verwendeten Brennstoffe, sowie aus der mehr oder minder grossen Sorgfalt der Betriebsaufsicht. Wenn z.

Meyer (J. 1886, 589) in den Verbrennungsgasen des Ringofens nur 3,2 bis 7,6 Proc. Kohlensäure, in den Gasen des Etagenofens 2 bis 11,9 Proc. Kohlensäure gefunden hat, woran noch zu berücksichtigen ist, dass ein erheblicher Theil davon aus der Zersetzung des Kalks in der Rohmischung stammt, so zeugt dieses von grosser Brennstoffverschwendung. Wäre nur halb so viel atmosphärische Luft zugeführt, so hätte man viel grössere Hitze — auch rascheren Brand — und geringeren Wärmeverlust nach dem Schornsteine gehabt. Theilweise scheinen diese Angaben aber auch durch die verschiedene Beschaffenheit der Cementmassen selbst zu erklären zu sein; wenigstens hat Dietzsch gefunden, dass in seinem Ofen zu 15,9 bis 19 k, die dritte nur 9 k Kohle gebrauchte. Da die chemischen Vorgänge bei diesen Bränden (Zersetzung von CaCO_3 in $\text{CaO} + \text{CO}_2$, Bildung von Silicaten und Aluminaten) einen solch grossen Unterschied unerklärlich lassen, so wird es wohl daran liegen, dass eine Masse eine höhere Temperatur bedarf als die andere, und dass zu deren Erzielung — namentlich bei unzweckmässiger Luftzufuhr — unverhältnissmässig viel Kohle erforderlich ist. — Auf den Aschengehalt des Koks ist zu achten (J. 1895, 757). (Vgl. S. 56.)

Die Erfolge des Ofens von Dietzsch haben zur Construction einer Anzahl ähnlicher Oefen Veranlassung gegeben.

Nach Schöfer wird der Ofen so eingerichtet, dass der untere weite Theil (Fig. 601) des Brennraumes sich durch das Gewölbe *m* an den engeren Schacht *S* schliesst. Das Brennmaterial wird durch Kanäle *i*, welche von aussen nach dem Schacht *S* durch das Gewölbe *m* hindurchgehen, in den Ofen eingebracht. Der

besonders: C. Schoch: Die moderne Aufbereitung und Werthung der Mörtelmaterialien (Berlin 1896).

In Deutschland wurde Portlandcement zuerst im J. 1850 durch Gierow in Stettin hergestellt, hierauf 1852 von Bleibtreu bei Stettin (auf der Insel Wollin). Deutschland liefert jetzt in 70 Fabriken rund 20 Millionen Fass (je 180 k) oder fast 3 500 000 t Cement.

1) Vgl. J. 1880, 497; 1881, 510; 1882, 638; 1883, 627; 1884, 692; 1885, 606; 1886, 850; 1891, 800; 1894, 765; 1895, 755; 1896, 726; 1897, 728; 1899, 694.

brennende Kalk oder Cementstein wird durch Schacht *S* eingetragen. (J. 1890, 796; 391, 800.) Ein Ofen von 2,5 m Durchmesser liefert täglich 50 Fass Cement. Der Kohlenverbrauch stellt sich auf 25 k für das Brennen von 1 Fass Cement von 170 k.

Zum Brennen von Cement empfehlen Kawalewski und du Pasquier zwei Schachtofen, von denen jeder, wie Fig. 602 zeigt, aus einem Vorwärmer *EE'*, einem Schmelzraum *BB'* mit Gewölbe *D* und Oeffnungen *PP'* *dd'* und einem Kühlraum *AA'* mit Rostkegel *RR'* besteht und die derartig mit einander verbunden sind, dass die beim Aufschütten von Brennstoff aus dem einen Ofen unbenutzt entweichenden Gase durch die mittels Schieber *LM* bez. *L'M'* verstellbaren Kanäle *NO* bez. *N'O'* in den Schmelzraum des anderen geführt werden, bevor sie in den gemeinschaftlichen Kamin *F* entweichen. Für 100 k Cement wurden 18 k Kohlen gebraucht (J. 1889, 825; 1890, 769).

Fig. 601.

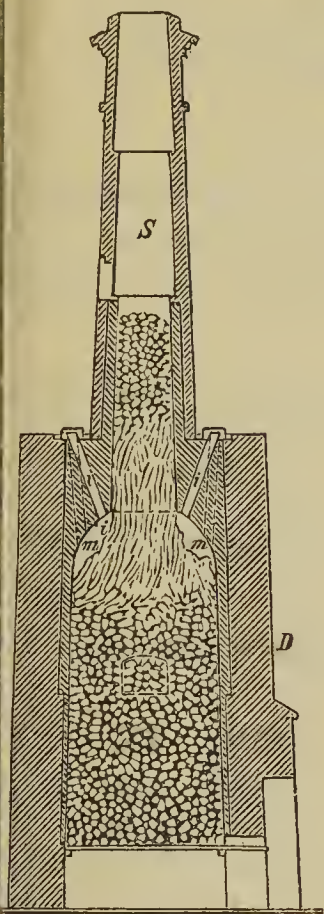


Fig. 602.

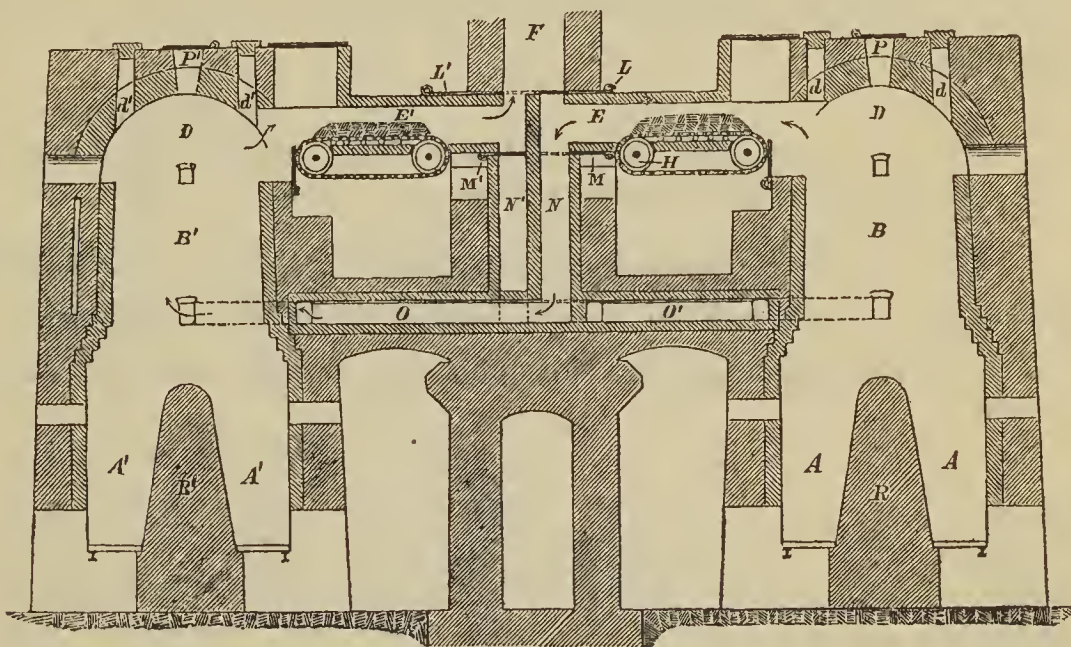
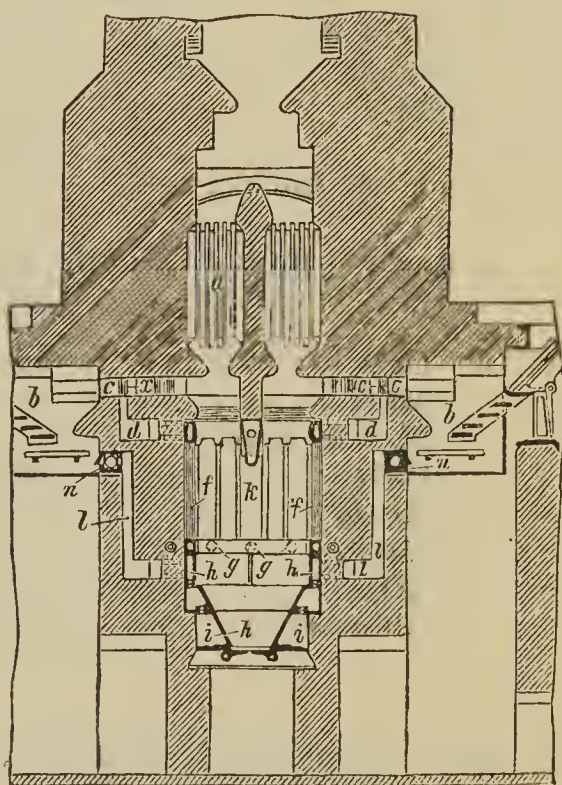


Fig. 603.

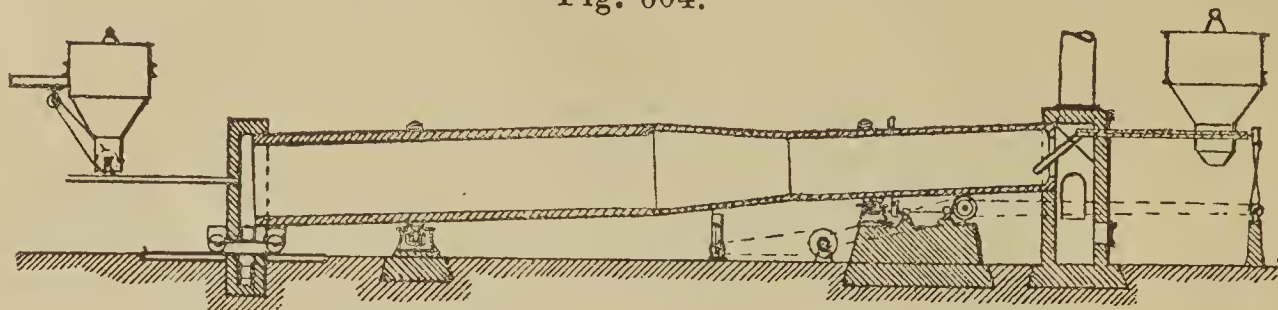
Beim Schachtofen von Cramer (J. 1899) ist die Brennzone des Schachtofens mit Heizrohren *a* (Fig. 603) ausgekleidet, zwischen denen die in den Generatoren *b* erzeugten und die Kanäle durchstreifenden Gase hochsteigen. In den Kanälen *c* findet noch eine besondere Zufuhr heisser secundärluft statt, indem nach dem Ofeninnern offene Scharmottekörper mittels der Kanäle *d* mit dem den Kühlraum *k* umgebenden Hohlraum *f* verbunden sind. Der im Kühlraum *k* befindliche gar gebrannte Cement erhitzt die durch die Löcher *g* von aussen in den Hohlraum *f* eintretende und nach den Kanälen *d* ziehende Luft. Ein zweiter, durch Oeffnungen *i* mit Luft gespeister Luftheritzungsraum *h* gibt heisse Luft durch die Kanäle *l* und die Körper *n* hindurch unmittelbar in die Generatoren *b* ab.

Der Drehrohrofen ist für Portlandementindustrie Amerikas von Bedeutung,



weil er nach Lewis (J. 1899) eine grosse Production gestattet. Während Schach-
öfen täglich 40 bis 80 Fass (Barrel) liefern, geben Drehrohröfen (Fig. 604) 120
180 Fass; sie erfordern aber 30 bis 40 Proc. Kohle, Schachtföfen nur 12 bis 16 Proc.
Darnach würde ein Vergleich der Kosten unter amerikanischen Verhältnissen zwischen

Fig. 604.



Drehrohröfen und continuirlichen Oefen für 1 Fass (Barrel) sich folgendermaassen
stellen, wobei sich die Zahlen nur auf den Betrieb der Oefen und diejenigen zu den
Oefen gehörigen Einrichtungen beziehen, in denen die beiden Processe von einander
abweichen:

	Drehrohröfen	Continuirliche Schachtföfen
Arbeits- (Betriebs-) Kosten für 1 Fass	10,5 bis 16,8 Pfg.	50,4 bis 58,8 Pfg.
Brennmaterialkosten für 1 Fass	46 „ 62 „	21 „ 25,2 „

Der bei Weissglühhitze gebrannte Cement ¹⁾ wird gemahlen und gesiebt ²⁾, dann
Fässer (je 180 k brutto, 170 k netto) oder Säcke gepackt.

Die Zusammensetzung des Cementes ergibt sich z. B. aus folgenden Analysen von
Böhme:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Eisenoxyd	2,90	2,71	2,67	3,22	2,85	3,30	2,47	9,10	3,44	2,90
Thonerde	6,96	8,29	6,91	6,73	7,45	6,60	5,43	3,90	5,56	6,96
Kalk	62,57	61,51	61,99	63,27	58,22	64,70	62,68	56,66	63,59	64,70
Magnesia	1,21	0,47	1,09	2,02	2,79	1,10	1,10	1,01	1,30	1,21
Natron	1,53	0,24	1,58	0,26	2,35	0,30	0,49	0,90	1,20	0,24
Kali	0,71	0,71	0,55	1,22	0,50	0,36	0,94	0,70	0,70	0,71
Schwefelsäure	2,19	—	1,13	1,08	1,22	0,80	1,03	1,09	1,13	0,80
Kieselsäure	22,75	23,69	22,60	21,18	20,58	21,90	23,29	22,44	22,59	19,90
Schwefelsaurer Kalk	—	1,17	—	—	—	—	—	—	—	—
Thon und Sand	—	—	—	—	1,10	—	1,17	—	0,62	—
Kohlensäure	—	0,27	—	0,23	2,67	0,20	1,42	1,36	—	1,42
Wasser	—	0,39	1,48	0,77	—	0,60	—	—	—	—
Unaufgeschloss. Rückst.	—	0,44	—	—	—	—	—	2,60	—	1,48

Glasenapp (J. 1897) gibt folgende Analysen russischer Portlandcemente:

	Schmid	Port Kunda	Liphard	Gluchosersk	Wysoka
CaO	62,1	62,82	62,50	62,00	64,85
MgO	2,1	2,09	1,75	1,04	1,21
K ₂ O + Na ₂ O	1,3	0,92	0,50	1,60	0,52
SiO ₂	22,0	22,42	22,10	22,07	21,31
Al ₂ O ₃	6,5	6,28	6,25	6,59	8,05
Fe ₂ O ₃	3,2	3,62	3,70	3,41	3,67
SO ₃	1,1	1,29	1,20	1,53	0,16
Glühverlust	1,7	—	2,00	—	—

1) Todtbrennen von Cement J. 1893, 719.

2) J. 1889, 829; 1890, 772.

Das Erhärten des Cements wird nach Fuchs durch Calciumsilicat bewirkt¹⁾. Nach Winkler wird während des Erhärtens durch die Einwirkung des Wassers fortdauernd Kalk ausgeschieden, bis als Endresultat die Verbindungen $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ und CaAl_2O_4 entstehen. Letztere Verbindung wird durch Kohlensäure zerlegt, sie muss aber so lange im erhärteten Portlandcement als bestehend angenommen werden, als noch Kalkhydrat in demselben enthalten ist. — Feichtinger meint, dass in allen hydraulischen Mörteln die Erhärtung auf einer chemischen Vereinigung zwischen Calcium und Kieselsäure und zwischen Calcium und erhaltenen Silicaten beruhe. In den Portlandcementen sind Silicate oder freie Kieselsäure enthalten, auch freier Kalk.

Ostwald bestimmte von 3 Rigaer (I bis III) und 2 Stettiner Cementen (IV bis V) folgende Zusammensetzung

	I	II	III	IV	V
Kalk	72,10	65,42	61,92	65,05	60,52
Magnesia	3,27	3,89	4,03	3,04	3,02
Thonerde	6,66	7,52	7,97	8,09	7,57
Eisenoxyd	1,99	2,15	2,71	3,25	4,48
Kieselsäure	10,38	14,76	16,75	17,04	20,72
Alkalien	0,85	0,86	1,25	0,92	1,02
Schwefelsäure (SO_3)	0,42	0,52	0,42	0,30	0,37
Kohlensäure	1,64	2,19	2,42	0,83	0,52
Kohlenstoff	0,36	0,50	0,47	0,67	0,53
Wasser	2,56	2,32	2,24	1,06	1,22

Die Bindungswärme²⁾:

Zeit	I	II	III	IV	V
2 Stunden	20,53	20,47	9,94	34,01	7,53
6 „	37,05	29,57	12,23	35,46	10,09
1 Tag	41,35	39,78	15,32	38,39	18,79
4 Tage	46,16	—	29,72	—	—
5 „	47,17	—	32,10	—	—
6 „	57,96	44,34	33,56	—	—
7 „	65,63	51,55	40,26	—	—

Somit verläuft die Wärmeentwicklung anfangs sehr schnell; nach 6 Stunden ist mehr als die Hälfte der gesamten Wärme frei geworden. Später wird die Wärmeentwicklung immer langsamer, bis sie nach 30 Tagen so gut wie unmerklich geworden ist. Beachtung verdient die auffallende Vermehrung der Wärmeabgabe am 5., 6. und 7. Tage. Es tritt offenbar nach dieser Zeit ein neuer Abschnitt des chemischen Processes der Erhärtung ein, welcher eine erneute Wärmeabgabe zur Folge hat. Je schneller ein Cement bindet, um so grösser ist seine Bindungswärme. — Nach Berthelot entwickelt 1 g Kalk beim Löschen 268 w. Berechnet man nun aus den Analysen, wie viel freier Kalk in den Cementen enthalten ist, indem man die vorhandene Kohlensäure zunächst an die Alkalien, sodann an Kalk bindet und das Wasser als gleichfalls mit Kalk zu Hydrat verbunden annimmt, so lässt sich bestimmen, welche Wärmemenge sich bei der Einwirkung des Wassers entwickeln müsste, wenn der Kalk frei wäre und sich hydratisirte. In folgender Tabelle ist diese Rechnung ausgeführt.

	I	II	III	IV	V
Hydratationswärme des Kalks	168,8	150,0	136,6	162,4	155,4
Erstarrungswärme des Cementes	70,2	66,2	45,4	52,8	42,3

Die Proben IV und V sind nicht bis zu Ende untersucht, indessen haben sie offenbar den grössten Theil ihrer Bindungswärme bereits abgegeben. In allen Fällen ist diese sehr viel geringer, als die Hydratationswärme des als unverbunden betrachteten Kalkes wäre. Daraus folgt nach Bischof, dass die Annahme, zwischen dem Kalk und dem Thon erfolge während der Darstellung des Portlandcementes keine chemische Wechselwirkung, unhaltbar ist. Es findet im Gegentheil eine ganz beträchtliche Wechselwirkung statt, bei der eine Menge Wärme frei wird.

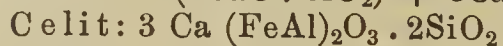
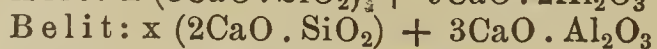
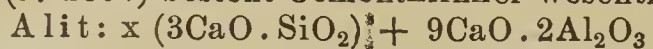
Nach Zulkowsky (J. 1898) ist Portlandcement ein Gemisch eines Hydraulits mit Aetzkalk. Nach Newberry (J. 1898) ergibt sich für Portlandcement die Formel

$$x(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + y(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3).$$

1) Vgl. 1880, 499; 1881, 541; 1883, 645; 1884, 695; 1885, 630; 1886, 585; 1890, 781.

2) Vgl. J. 1895, 764 u. 769; 1896, 735; 1897, 759.

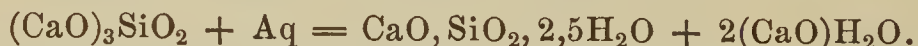
Nach Törnebohm (J. 1897) besteht Cementklinker wesentlich aus



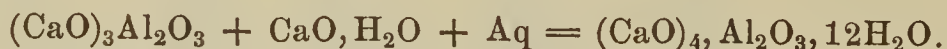
Felit

und einem glasigen Rest. Beim Erhärten des Cementes ist Alit der einzig wirksame Bestandtheil. Selbst der Alit wird nur oberflächlich angegriffen, weil durch die Einwirkung des Wassers: die Alitsubstanz sich ein gelatinöser Stoff bildet, welcher das Alitkörnchen umhüllt und (wenn zu einer gewissen Dicke gelangt) dasselbe gegen weitere Zersetzung schützt. Dies erklärt, warum es so wichtig ist, das Pulvern des Cementes möglichst weit zu treiben. Alitkörnchen von mehr als 0,02 mm Durchmesser dürften in der Regel nie vollständig zersetzt werden. Größere Alitkörner wirken also zum Theil nur als Füllmittel; und meistens nur in dieser Weise wirken die Körner der übrigen Klinkermineralien. Erst wenn sie dem Angriff von kohlenensäurehaltigem Wasser ausgesetzt werden, tritt bei ihnen eine Zersetzung und eine Neubildung bindender Substanzen ein. — Es scheinen also wesentlich zwei Neubildungen zu sein, welche das Erhärten des Cementes bewirken. Die eine ist eine anscheinend amorphe Masse, welche jedoch mit der Zeit ein wenig krystallinisch werden kann, wahrscheinlich $2(\text{CaSiO}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Diese Masse verbleibt am Platze des zersetzten Minerals. Die zweite Neubildung, wahrscheinlich Kalkhydrat, krystallisirt sofort, farblose Schuppen bildend, und muss in Wasser etwas löslich sein, weil sie immer die in der Cementmasse vorhandenen Hohlräume ausfüllt.

Nach Le Chatelier beruht die Cementhärtung wesentlich auf der Umwandlung eines basischen Calciumsilicats mit Wasser in das wasserhaltige Silicat $\text{CaO}, \text{SiO}_2, 2,5\text{H}_2\text{O}$ und Calciumhydrat:

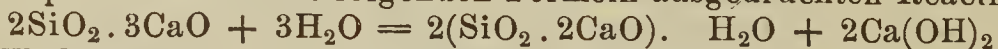


Untergeordnet scheint sich noch ein basisches Calciumaluminat zu bilden, dessen schnelle Hydratation wahrscheinlich einen Einfluss auf die Schnelligkeit des Abbindens bei verschiedenen Cementen ausübt:



Das Eisen spielt offenbar beim Erhärten des Portlandcementes keine Rolle. Erdmengen nach Michaelis (J. 1896) und Schott (J. 1899) legen das Hauptgewicht auf den freien Kalk. (Vgl. J. 1889, 845; 1892, 665.)

Rebuffat (J. 1899) unterscheidet 1. Cemente von einfach compacter Structur (nicht krystallinisch), herrührend aus einer Mischung von Calciumoxyd (welches auch fehlen kann), Orthocalciumsilicat und Calciumaluminat: dies sind die hydraulischen Kalke und rasch bindende Cemente. 2. Cemente von krystallinischer Structur, herrührend von einer Verbindung einer krystallinischen Masse $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ mit CaO und einem Calciumaluminat in wechselndem Verhältniss: Portlandcemente. Das Abbinden derselben rührt her von der Hydratisation des Orthocalciumsilicates entsprechend der aus folgenden Formeln ausgedrückten Reaction:



begleitet von der Hydratisation des Aluminates, welches mit Portlandcement von gewöhnlicher Zusammensetzung vorwiegend das Monocalcium ist und hydratisirt wird durch Aufnahme von $7\text{H}_2\text{O}$:



Nach Liamin (J. 1897 u. 1899) enthielt erhärteter Portlandcementmörtel bis 34 Proc. freies Kalkhydrat. Es wurden einige Proben der seit 30 Jahren im Schwarzen Meere, am Potemkinhafen, aus Portlandcementmörtel ausgeführten und sehr gut bewährten Betonquadern entnommen und untersucht. Die Proben haben auf der Oberfläche eine dünne, etwa 3 mm dicke, aber sehr feste Rinde. Die Menge der Kohlensäure in dieser 3 mm dicken Rinde war 20 Proc.; nach der Mitte der Proben weitergehend, nahm die Menge der Kohlensäure rasch ab, so dass 6 mm von der Oberfläche entfernt die Menge der Kohlensäure nur 5 bis 6 Proc. war und in 2 cm Entfernung nur Spuren von Kohlensäure zu ermitteln waren. Dagegen war freies Kalkhydrat, welches an der Oberfläche gar nicht vorhanden war, in der Mitte der Hauptmasse reichlich — bis 34 Proc. — vorhanden.

Cementprüfung¹⁾. Bei der Untersuchung der Cemente ist auf die neuerdings (auf Empfehlung von Michaëlis) leider vielfach ausgeführte Vermischung des Cementes mit Schlackenmehl zu achten (S. 776). Nach Fresenius soll unverfälschter Cement zeigen: a) Ein spec. Gew. von mindestens 3,125, jedenfalls nicht geringer als 3,1. b) Einen Glühverlust zwischen 0,34 und 2,59 Proc., jedenfalls nicht erheblich höher. c) Eine Alkalinität der Wasserlösung

1) J. 1880, 499 u. 507; 1881, 527; 1883, 642 u. 655; 1885, 628; 1887, 840; 1888, 818 u. 839; 1889, 839; 1890, 769; 1891, 796 u. 803; 1892, 650; 1893, 723 u. 759; 1894, 771; 1895, 776 u. 788; 1896, 728; 1898, 736; 1899, 699.

ösung von 0,5 g Cement entsprechend 4 bis 6,35 cc Zehntelnormalsäure. d) Einen Verbrauch von Normalsäure bei der directen Behandlung von 1 g Cementpulver zwischen 18,80 und 21,67 cc, jedenfalls nicht wesentlich weniger. e) Einen Verbrauch an Chamäleonlösung durch 1 g Cement zwischen 0,79 und 2,80 mg übermangansaures Kali, jedenfalls nicht erheblich mehr. f) Eine Kohlensäureaufnahme durch 3 g Cement von 0 bis 1,8 mg. (J. 1891, 793.)

In Deutschland ¹⁾ gelten Bestimmungen für die Prüfung von Portlandcement sog. Normen, welche jedoch nur für Portlandcement gelten; vgl. J. 1887, 826), denen folgende entnommen sein mögen:

I. Verpackung und Gewicht. In der Regel soll Portlandcement in Normalfässern von 180 k brutto und etwa 170 k netto und in halben Normalfässern von 90 k brutto und etwa 83 k netto verpackt werden. Das Bruttogewicht soll auf den Fässern verzeichnet sein.

II. Bindezeit. Je nach Art der Verwendung kann Portlandcement langsam oder rasch bindend werden. Als langsam bindend sind solche Cemente zu bezeichnen, welche erst in zwei Stunden oder in längerer Zeit abbinden.

III. Volumbeständigkeit. Portlandcement soll volumbeständig sein. Als entscheidende Probe soll gelten, dass ein auf einer Glasplatte hergestellter und vor Austrocknung geschützter Kuchen aus reinem Cement, nach 24 Stunden unter Wasser gelegt, auch nach längerer Beobachtungszeit durchaus keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen darf.

IV. Feinheit der Mahlung. Portlandcement soll so fein gemahlen sein, dass eine Probe desselben auf einem Sieb von 900 Maschen auf 1 qc höchstens 10 Proc. Rückstand hinterlässt. Die Drahtstärke des Siebes soll die Hälfte der Maschenweite betragen.

V. Festigkeitsproben. Die Bindekraft von Portlandcement soll durch Prüfung einer Mischung von Cement und Sand ermittelt werden. Die Prüfung soll auf Zug- und Druckfestigkeit nach einheitlicher Methode geschehen, und zwar mittels Probekörper von gleicher Gestalt und gleichem Querschnitt und mit gleichen Apparaten. — Daneben empfiehlt es sich, auch die Festigkeit des reinen Cementes festzustellen. — Die Zerreißungsproben sind an Probekörpern von 5 qc Querschnitt der Bruchfläche, die Druckproben an Würfeln von 50 qc Fläche vorzunehmen.

VI. Zug- und Druckfestigkeit. Langsam bindender Portlandcement soll bei der Probe mit 3 Gewichtstheilen Normalsand ²⁾ auf 1 Gewichtstheil Cement nach 28 Tagen Erhärtung — 1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser — eine Minimal-Zugfestigkeit von 16 k auf 1 qc haben. Die Druckfestigkeit soll mindestens 160 k auf 1 qc betragen. — Bei schnell bindenden Portlandcementen ist die Festigkeit nach 28 Tagen im Allgemeinen eine geringere, als die oben angegebene. Es soll deshalb bei Nennung von Festigkeitszahlen stets auch die Bindezeit aufgeführt werden.

Fertiger Cement verliert beim Lagern in feuchter Luft an Festigkeit, wie Untersuchungen von Tomei (J. 1888 u. 1889) bestätigen. Bei Verarbeitung des Cementes ist darauf zu sehen, dass der verwendete Sand möglichst rein ist; Thon, Humusstoffe u. dgl. vermindern die Festigkeit des Cementes erheblich. Die Festigkeit wird vermindert durch zu viel und auch durch zu wenig Wasser, besonders aber, wenn der mit Wasser und Kalk gemengte Cement nicht rasch verarbeitet wird, so dass schon ein theilweises Abbinden stattfindet. Hat der verarbeitete Cement abgebunden, so muss er einige Tage lang vor Austrocknen geschützt werden.

Wenn man bei strenger Kälte Cementarbeiten ausführen muss, so ist das ohne erhebliche Nachtheile möglich, wenn man den Mörtel mit möglichst geringem Wasserzusatz verarbeitet. (J. 1888, 821.)

Das Treiben des Cementes wird durch hohen Kalkgehalt, zuweilen durch Gyps (J. 1891, 803; 1894, 772), besonders aber durch Magnesia ³⁾ veranlasst; mehr wie 5 Proc. Magnesia sollte Cement nicht enthalten. Chlormagnesium wirkt schädlich. Concentrirte Chlorcalciumlösungen bewirken Treiben (J. 1889, 850); nach Candlot (J. 1892) verzögern schwache Chlorcalciumlösungen (bis 0,5 Proc.) das Abbinden, concentrirtere beschleunigen es. Schwache Chlorcalciumlösungen erhöhen die Festigkeit des Cementmörtels. Wenig Zucker scheint günstig zu wirken (J. 1889, 851).

Farbenzusätze vermindern die Festigkeit des Cementes zuweilen bedeutend. Der Zusatz von 17 Proc. einer rothen Farbe, welche 22 Proc. Schwefelsäure enthielt, verdarb den Cement vollständig (vgl. J. 1880, 517; 1882, 667; 1889, 848).

1) Normen für Oesterreich: J. 1889, 843; 1890, 775; für Russland: J. 1891, 805; 1892, 649; für die Schweiz: J. 1887, 840; für Amerika: J. 1884, 699.

2) Sand von Freienwalde (J. 1891, 793).

3) J. 1886, 587; 1888, 818; 1889, 830; 1890 771; 1891, 793; 1892, 650; 1893, 734; 1894, 771; 1895, 761; 1898, 725.

Ueber den Einfluss des Meerwassers auf Portlandcement bez. Beton sind eine Menge von Beobachtungen und Versuchen ausgeführt¹⁾, welche ergaben, dass es besonders darauf ankommt, den Mörtel bez. Beton möglichst dicht herzustellen, damit das Meerwasser die gelösten Chloride nicht eindringen können.

Bemerkenswerth ist auch, dass kohlensäurehaltiges Wasser zerstörend auf Cementpflaster einwirkt²⁾.

Oele wirken auf Cementmörtel um so nachtheiliger, je poröser derselbe ist, je leichter also die Oele in den Mörtel eindringen können; bei Anwendung eines undurchdringlichen Mörtels (1 Cement : 1 Sand), der durch sorgfältiges Nasshalten gut erhärtet ist, kann man Cementarbeiten herstellen, die den Oelen vollkommenen Widerstand leisten, so z. B. Oelbehälter, Maschinenfundamente, welche dem Einfluss der Schmieröle ausgesetzt sind u. dergl. m. (J. 1892, 655).

Portlandcementbeton, im Freien gelagert, ergab nach Dyckerhoff (J. 1888) folgende Druckfestigkeiten:

Betonmischung nach Volumtheilen						7 Monate	1 Jahr	10 Jahre
1 Cement,	6 Kiessand,	10 geschl. Kalksteine	.	.	.	121,0	165,3	233,0
1 "	7 "	11 " Sandsteine	.	.	.	83,0	103,2	158,0
1 "	8 "	13 "	"	"	.	91,2	120,0	217,0
+ 1 Kalkteig								

Die Zahlen geben ein Bild von der bedeutenden Festigkeitszunahme von Portlandcementbeton, welcher 10 Jahre lang den Witterungseinflüssen ausgesetzt war. Der damals verwendete Cement gab 18 k Zugfestigkeit bei der Normenprobe.

Hydraulische Zuschläge. Trass ist eine Art Trachyttuff, welcher in bedeutenden Mengen im Brohl- und Nettethal angetroffen wird. Der Trass ist wesentlich zertrümmerter und zerriebener Bimsstein, welchen die vulkanischen Kegelberge der Rheinufer lieferten. Schon seit dem dritten Jahrhundert verwendet man Trass zur Herstellung von hydraulischem Mörtel und bearbeitet daraus Quadern. (J. 1893, 744; 1896, 769.)

Trasse und Bimssteine aus dem Brohlthale bei 110 bis 120° getrocknet, enthalten:

	Bergtrass	Blauer Trass	Gemahlener Trass aus Trassknuppen	Gemahlener Trass aus Tuffstein	Bimsstein
SiO ₂ . . .	58,25	55,59	56,85	55,56	57,21
Al ₂ O ₃ . . .	23,19	24,18	23,89	22,60	23,78
FeO . . .	0,53	0,87	0,40	0,59	0,22
Fe ₂ O ₃ . . .	0,17	0,67	0,74	1,21	0,50
MnO . . .	0,47	0,59	0,50	0,50	0,42
CaO . . .	3,51	3,57	3,87	3,89	1,88
MgO . . .	1,30	1,78	1,28	1,77	0,50
K ₂ O . . .	4,80	2,71	2,05	3,04	3,69
Na ₂ O . . .	4,87	2,97	2,48	3,68	4,87
SO ₃ . . .	0,37	0,19	0,11	0,24	0,27
H ₂ O . . .	2,91	6,80	7,49	7,61	6,56

Zu erwähnen ist die Schwemmsteinfabrikation aus Bimsand (J. 1892, 678; 1895, 779).

Puzzuolane (Puzzuolanerde) findet sich bei Puzzuoli bei Neapel, dem Puteol der Alten, ferner an der südwestlichen Seite der Apenninenkette, in der Gegend von Rom bis gegen die pontinischen Sümpfe und Viterbo. Sie besteht aus 44,5 Proc.

1) J. 1888, 824; 1889, 848; 1892, 670; 1893, 722; 1894, 781; 1895, 761; 1896, 731 u. 755; 1897, 729 u. 743; 1899, 698 u. 704.

2) 1889, 849; 1896, 744; 1897, 754; 1898, 733; 1899, 704.

Kieselsäure, 15 Proc. Thonerde, 8,8 Proc. Kalk, 4,7 Proc. Magnesia, 12 Proc. titanhaltigem Eisenoxyd, 5,5 Proc. Kali und Natron und 9,2 Proc. Wasser. Des geringen Kalkgehaltes halber muss sie mit Kalk gemengt werden, um einen hydraulischen Mörtel zu bilden. Bei dem Bau des Leuchthurmes von Eddystone wurden gleiche Theile gepulverter Puzzuolane und zu Pulver gelöschten Kalkes verwendet (vgl. J. 1882, 636; 1883, 648).

Santorin ist ein von den griechischen Inseln Santorin, Theresia und Asprosini stammender, an der Küste von Dalmatien und in Venedig häufig zu Wasserbauten angewendeter natürlicher Cement, welcher mit dem Trass den vulkanischen Ursprung und das äussere Ansehen gemein hat, von demselben sich aber durch seine weit geringere Aufschliessbarkeit in Säure unterscheidet.

Puzzolancemente. Unter der Bezeichnung Puzzolancement, Victoriacement, kommen innige Gemische von möglichst fein gepulverter Schlacke und zu Pulver gelöschtem Kalk in den Handel, welche bei genügender Feuchtigkeit zwar langsam aber ziemlich hart werden, so dass sie für manche Zwecke Verwendung finden. (J. 1885, 20; 1886, 577; 1889, 783.) Die aus dem Hochofen fliessende Schlacke wird durch kräftige Wasserstrahlen gekörnt. Zum Trocknen ist der Apparat von Ruelle zu empfehlen. Wie Fig. 605 bis 607 zeigen, sind im Feuerraum *A* eiserne gebogene Rohre angebracht, in denen die eingepresste Luft erhitzt und in der Pfeilrichtung bei *B* (Fig. 607) in den Trockencylinder getrieben wird. Letzterer besteht aus zwei schwach kegelförmigen Trommeln von etwa 10 m Länge. Der innere Kegel ist an der Herd-

Fig. 605.

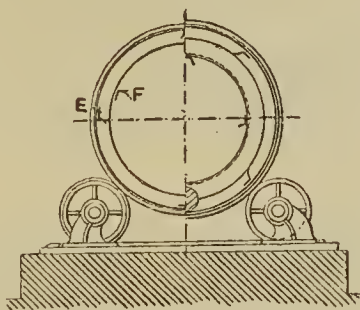


Fig. 606.

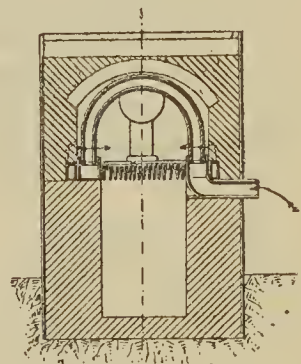
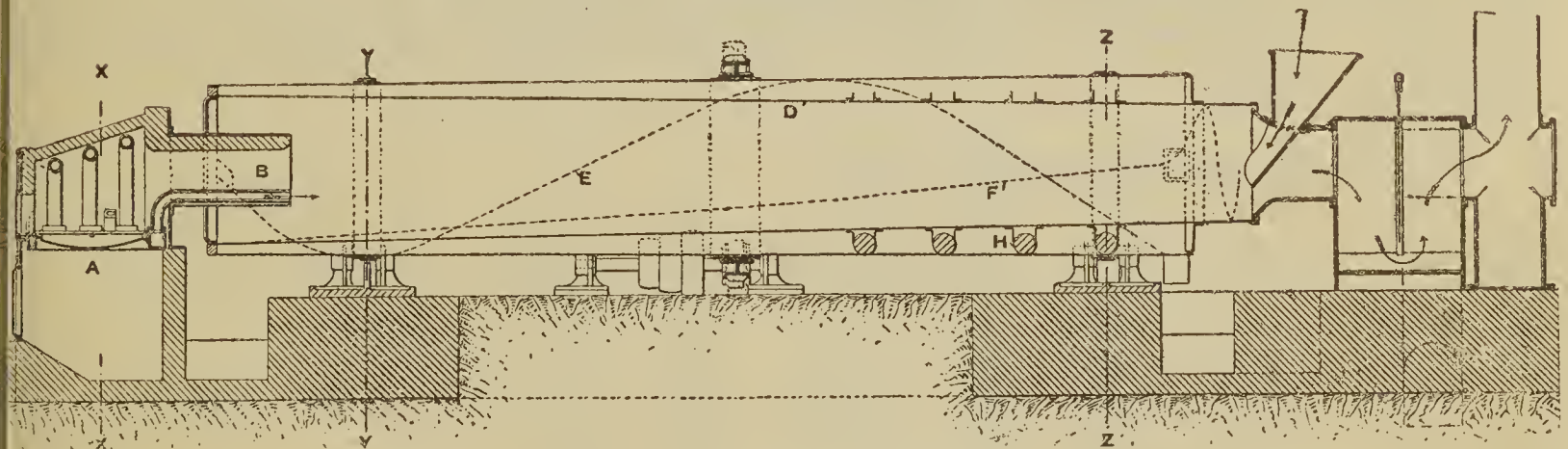


Fig. 607.



seite am weitesten. Er ist im Innern mit vier rinnenartigen Schrauben *F* versehen, welche so gebaut sind, dass die Massen emporgehoben werden und wieder zurückfallen. Diese Schrauben haben einen langsamen Gang beim Eintritte der Schlacke und einen schnellen beim Austritte derselben. Sie haben auch den Zweck, die Füllmasse in passender Weise gegen die Feuergase und die heisse Luft fortzubewegen. Am Ende

des inneren Kegels befinden sich Oeffnungen, welche dazu dienen, die Masse in äussere Trommel fallen zu lassen. Im Raum zwischen der inneren und äusseren Trommel bewegt sich die Masse wieder gegen den Füllkasten zu, wobei sie ihre Wärme an innere Trommel grösstentheils abgibt. Die Bewegung wird durch Schrauben *E* von entgegen gesetztem Gange hervorgebracht. — Die äussere Trommel verengt sich gegen den Herd zu. Sie ist mit zwei Reifen versehen, welche ihrerseits auf vier Frictionsrollen ruhen. Ausserdem wird dieselbe in der Mitte von einem grossen Zahnrade umfassen, welches seinen Antrieb durch ein Getriebe erhält. Dieser Trockenapparat gibt 25 trockener Schlacke in 24 Stunden bei einem Kohlenverbrauche von 6 k auf 100 trockener Masse und bei einem Arbeitsaufwande von 6 bis 7 Pf.

Frost wirkt auf frische Schlackencementbauten zerstörend, so dass derartige Arbeiten unter 0° nicht zulässig sind. Zu berücksichtigen ist ferner, dass der Schlackencement in erster Linie zu Arbeiten unter Wasser oder in feuchter Atmosphäre zu verwenden ist. Sein Erhärtungsvorgang ist von demjenigen solcher Cementsorten, deren Kalk mit den hydraulischen Faktoren sich im Feuer chemisch verbunden hat, insofern ein verschiedener, als die Einwirkung des Kalks auf das Schlackenmehl allmählich und in gelöstem Zustande vor sich geht; denn sobald der Schlackencementmörtel das überschüssige Wasser durch Absaugen genommen wird, verliert er die Fähigkeit, kräftig zu erhärten. Der Schwerpunkt des Erhärtungsprocesses liegt bei Schlackencement in der kräftigen und nachhaltigen Nacherhärtung, welche mit einer Wasseraufnahme verbunden ist. Es ist daher bei Verwendung des Schlackencementes für Luftbauten insbesondere darauf zu achten, dass dieselben in den ersten 14 Tagen möglichst gleichmässig feucht gehalten werden (J. 1887, 833).

Eine weitere, schlimme Eigenschaft der Schlackencemente ist ihre Neigung zu Trocken- oder Schwindrissigkeit, welche sich nur durch sachgemässe Behandlung, vor Allem durch grobe Mahlung der Schlacke (zu Verputzarbeiten) und Zusatz entsprechender Magerungsmittel mildern lässt. Gegen äussere mechanische Einwirkungen vermag reiner Schlackencement aus mehreren Gründen keine belangreiche Widerstandsfähigkeit entgegenzusetzen. Voraussichtlich wird daher auch der Schlackencement für Constructionen an der Luft, welche einer Abnutzung unterworfen sind, keine Bedeutung erlangen. — Als eine für manche Anwendungsgebiete nachtheilige Eigenschaft des Schlackencementes muss endlich noch seine meist geringe Anfangshärte bezeichnet werden. Alle künstlichen und natürlichen Puzzolane theilen mit der wirklichen samenen Hochofenschlacke die Eigenthümlichkeit, erst nach Ablauf einiger Zeit kräftig zu erhärten.

Gemischte Cemente ¹⁾. Wie bereits S. 772 erwähnt, setzt seit einigen Jahren eine — glücklicher Weise nur sehr kleine — Zahl Fabrikanten und Händler den fertigen Cemente eine gewisse Menge gepulverte Hochofenschlacke zu, angeblich um den Cement zu verbessern. Ein guter Portlandcement wird durch derartige Zusätze nicht verbessert. Das Zumischen von Schlacke zu Portlandcement ist also ebenso wie die sog. Verlängerung der Farben mit Schwerspath und Gyps eine Täuschung des Käufers und somit verwerflich, es sei denn, dass derartige Zusätze beim Verkauf ausdrücklich angegeben werden.

1) J. 1884, 709; 1885, 620, 628 u. 632.

Anhang.

Wirthschaftliche Bedeutung der chemischen Industrie Deutschlands.

Der Werth der Gesamtproduction der chemischen Industrie Deutschlands beträgt jetzt etwa 1000 Millionen Mark. Nach den vom Reichsamt des Innern für das Jahr 1897 veranstalteten Productionserhebungen ergaben sich

	Menge	Werth
Chemische Industrie .	8 311 279 t	947 902 570 Mark
Glasindustrie . . .	524 907	115 215 000
Thonwaaren . . .	—	113 777 456
Kalk, Cement . . .	—	rd. 100 000 000

Auswärtiger Handel des deutschen Zollgebiets im Jahre 1899 und 1898: (für 1896 und 1897 s. J. 1898, 224). (1 hk = 100 k.)

In der Ordnung des statistischen Waarenverzeichnisses.

	E i n f u h r				A u s f u h r			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Fälle (bes. Kleie) . . .	10 299 026	82945	8 566 563	67419	1 384 670	13811	1 252 200	12304
Woolle und Baum-								
ollenwaaren . . .	3 942 736	331695	4 205 960	336087	1 002 914	263391	938 851	231886
i und Bleiwaaren . .	561 819	18541	481 971	13333	413 697	18533	413 160	16951
sten u. dgl.	9 173	3117	8 477	2749	22 993	12301	20 522	9650
guerie-, Apotheker-								
nd Farbwaaren . . .	12 850 801	257833	14 126 038	230027	7 964 484	366582	7 430 441	339953
Davon ¹⁾ :								
wefeläther, Collodium .	55	4	8	1	8 884	711	4 973	373
nerische Oele	4 161	5938	3 644	5435	3 511	3862	2 871	2871
-, Farben- u. Pastellstifte	1 148	272	859	193	13 489	4098	13 321	4662
ke, Lackfirnisse . . .	8 461	1354	9 127	1825	15 110	2418	12 939	2070
er- u. Waschfarben, Tusche	1 349	142	1 335	140	27 253	3270	22 989	2759
amarin	611	40	491	33	43 100	2284	41 202	2184
dhölzer, Zündkerzchen .	3 195	160	5 427	271	18 198	764	21 166	889
blutlaugensalz	82	11	467	54	6 567	887	4 693	563
nkali	30	6	19	4	16 453	3291	19 065	3908
onblutlaugensalz . . .	239	22	441	41	4 391	430	3 384	332
lsäure, oxalsaures Kali .	156	9	870	52	23 987	1271	23 539	1342
kali	1 328	40	1 652	69	100 057	4002	85 293	2985

1) Besonders angeführt sind hier die Waaren, deren Ein- oder Ausfuhrwerth mindestens 500 000 Mark Werth entsprechen.

	E i n f u h r				A u s f u h r			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Aetznatron	12 672	253	5 795	104	38 845	855	50 752	
Alaun; Thonerde	1 419	16	1 522	16	254 855	2294	227 647	
Buchdrucker-, Kupferdrucker- schwärze	368	37	360	40	13 011	1691	12 460	
Chlorkalk	3 235	36	1 541	17	174 228	1829	168 136	
Farbholzextracte	35 366	2652	41 601	3120	14 010	1107	11 785	
Gelatine, Cylinderlack	759	175	935	215	7 548	1887	7 113	
Leim	33 106	2251	34 391	2339	58 230	4367	48 440	
Russ	7 111	613	6 991	608	15 916	637	13 767	
Sprengstoffe	223	26	360	42	32 485	3801	31 348	
Zündwaaren	944	76	778	62	14 556	1674	11 460	
Natron, doppelkohlensaures	1 900	21	2 231	25	8 786	220	9 848	
Soda, calcinirte	5 145	49	5 242	47	405 661	3854	371 063	
Potasche	17 368	521	14 860	416	119 168	3575	134 559	
Soda, krystallisirte	920	5	2 177	12	17 046	102	19 416	
Albumin	2 439	1073	2 610	1253	2 082	500	1 175	
Alizarin	376	39	392	43	95 869	11312	93 205	
Alkaloide	361	2412	342	2736	424	4240	403	
Ammoniak, kohlens. u. salzs., Salmiakgeist	14 086	845	15 781	868	27 810	1391	27 954	
Ammoniak, schwefelsaures	288 676	5774	302 536	5143	15 534	311	40 825	
Anilinöl, Anilinsalze	11 129	1057	7 285	801	122 754	11662	123 603	
Anilin- und andere Theerfarb- stoffe	10 212	3370	10 286	3754	227 046	74925	197 123	
Anthracen	43 652	1746	80 268	3211	2	0	53	
Antipyrin	53	69	14	38	223	379	170	
Arsenik, weisser	5 250	210	1 789	73	7 764	357	9 658	
Arsenverbindungen	322	18	75	4	9 257	546	6 942	
Barytsalze	591	15	818	20	22 742	682	23 365	
Chlorbaryum	23 169	255	23 770	261	24 222	266	30 589	
Berlinerblau	963	58	774	39	6 683	1203	6 035	
Bleiweiss	7 032	253	8 223	263	163 597	6544	164 733	
Bleizucker, Bleiessig	712	30	1 294	58	14 035	533	11 189	
Borax, Borsäure	25 702	874	25 096	791	28 755	1150	20 093	
Brechweinstein u. dgl.	5 081	635	3 943	493	5 876	852	4 003	
Brom	2	1	—	—	1 086	407	951	
Bromkalium	55	19	67	22	2 608	1095	3 103	
Calciumcarbid	63 740	2103	—	—	6 363	216	—	
Chinarinde	39 231	3531	35 366	2476	1 014	254	943	
Chinin	140	532	36	119	2 109	8014	2 009	
Chlorkalium	4 430	64	4 215	59	1 010 450	14550	962 358	
Chlormagnesium	293	1	521	2	142 380	548	142 363	
Chlorsaures Kali	12 971	817	13 270	876	6 804	442	8 107	
Chromsaures Kali	5 097	296	6 862	439	6 594	382	6 888	
Chromsaures Natron	4 088	172	3 284	148	20 640	867	21 395	
Citronensäure	2 907	532	1 683	378	1 193	308	1 180	
Dividivi	85 216	1619	71 404	1357	16 954	339	11 712	
Eisenalaun, Eisenbeizen	7 766	78	8 823	88	4 716	47	6 986	
Blauholz	287 347	3304	283 389	3401	66 478	831	75 456	
Galläpfel	24 976	2978	28 691	3045	1 978	249	943	
Gerbsäure	587	26	685	27	6 268	1504	5 767	
Quebrachoholzextract	65 941	1649	229 343	5734	58 553	1757	64 253	
Andere Gerbstoffextracte	223 648	5591			19 173	575		
Glycerin, gereinigtes	19 046	1809	12 936	1229	46 309	4538	56 835	
„ rohes	91 318	6849	82 685	4961	981	74	2 247	
Goldpräparate	1,84	72	1,25	40	58,99	2301	60,57	

	E i n f u h r				A u s f u h r			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
mi arabicum	35 481	3279	31 512	2982	11 418	1233	8 936	965
geist	30 922	2783	26 241	2021	7 364	773	8 207	755
go	11 078	8309	10 362	8290	13 643	7845	9 180	7574
.	1 913	4496	2 156	5067	264	647	261	639
alium	89	111	164	205	1 448	3620	1 352	3380
und Kalimagnesia,								
hwefelsaure	5 334	64	9 985	110	328 448	4631	271 048	3388
t, holzessigsaurer	141 905	2200	116 058	1683	2 615	41	14 506	210
pher	10 686	2672	10 711	1928	3 562	1140	4 578	1145
olsäure	39 681	1825	40 434	1779	28 503	1482	17 432	872
chu	72 371	2388	64 872	2076	11 785	412	11 401	388
chenkohle	68 151	682	61 430	491	31 297	407	29 780	417
chenmehl	259 852	2599	267 577	2408	109 653	1206	129 515	1295
opern u. dgl.	133 243	2945	121 458	2668	12 934	310	6 827	164
ensäure	189	3	549	11	36 184	651	30 051	601
erfarben	436	61	371	48	4 547	537	4 762	514
rfarben	29	7	89	22	9 562	669	9 394	658
ganpräparate	1 439	130	461	41	7 280	837	7 815	899
nige	7 745	263	4 881	144	70 759	2477	78 791	2403
eralwasser	86 254	2415	73 070	2046	391 883	7838	375 836	7517
obalanen	99 452	1193	108 849	1306	12 803	179	7 849	110
on, schwefelsaur.	75 603	227	78 238	235	381 777	1145	322 507	968
schweffigsaur.	2 132	21	1 244	12	54 954	550	50 199	502
sphor	3 767	1224	2 647	1006	1 249	437	882	353
brachholz	802 985	4015	1 135 067	6234	11 787	71	11 025	72
eylsäure	30	8	55	15	4 519	1491	4 595	1379
esalpeter	5 269 437	77724	4 250 540	61633	139 097	2295	128 838	2126
salpeter	17 850	652	18 953	692	151 460	5528	109 686	4004
etersäure	13 418	309	5 959	137	13 538	311	11 311	260
säure	33 244	150	34 212	154	130 370	587	133 933	603
esspulver	79	11	45	6	26 517	7955	24 921	5233
vefel	311 959	2808	302 694	3027	6 203	62	6 522	72
wefelsäure	125 402	752	90 150	496	373 270	2240	352 415	1938
ersalze	20	120	—	—	119	714	—	—
nkohlentheeröle, leichte	52 915	1217	59 146	1656	27 548	826	16 112	451
stoffe, künstliche	97	184	—	—	441	926	—	—
ach	57 739	1044	62 915	997	2 289	46	4 984	89
erphosphat	868 768	5647	1 101 040	5725	790 595	5732	728 474	4517
entinöl	239 501	16377	260 368	12600	13 829	967	14 235	710
iol, blauer	13 839	609	19 466	662	31 298	1408	16 032	545
nhefe	62 597	1815	50 102	1453	241	7	451	13
nstein	20 316	1727	21 998	1870	5 022	753	4 215	632
nsäure	1 302	281	726	160	14 085	3042	14 425	3174
tasche	42 123	1938	36 525	1461	151 606	7580	186 741	7096
opon	133	3			43 285	1169		
ober, rother	88	46	108	50	1 866	1008	2 095	1006
stoffe u. dgl., nicht bes.								
enannt	13 471	1010	17 437	1308	57 209	11156	50 394	9827
ugnisse, rohe, nicht bes.								
enannt	93 195	7922	80 787	6867	34 355	5153	28 373	4256
mische Fabrikate, nicht								
es. genannt	66 256	9938	68 941	10341	224 198	44840	201 402	40280
en und Eisenwaaren	8 398 392	107544	5 238 075	68209	15 098 866	424437	16 262 234	365141
Besonders:								
eisen	6 126 518	39935	3 845 607	19616	1 820 907	12091	1 873 751	10136

	E i n f u h r				A u s f u h r			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Erden, Erze, edle Me- talle	73 568 701	499691	61 517 412	511169	56 897 691	237181	54 822 013	35
Besonders:								
Abraumsalze	1 823	5	169	0	3 678 275	7908	3 708 292	
Roman-, Portland-Cement	625 155	1210	534 755	1271	5 286 768	19825	4 977 800	
Kalk, Aetzkalk, Mörtel	2 299 120	3219	2 423 973	5333	849 154	1528	848 918	
Phosphat	4 074 571	17317	2 709 881	10840	25 043	160	50 997	
Kaolin, Feldspath, Thon	2 352 329	10036	2 081 860	8351	1 434 061	2916	1 290 815	
Kryolith	12 674	887	10 364	725	3 122	212	2 611	
Magnesia	117 331	587	92 085	460	31 188	156	21 300	
Schwerspath	23 794	83	18 893	66	465 000	1628	410 918	
Bleierze	616 343	12004	628 171	9906	17 027	285	17 977	
Chromerz	149 146	1312	58 473	453	1 122	10	503	
Eisenerze	41 653 722	70248	35 165 772	54484	31 198 776	10596	29 337 336	
Gold- und Platinaerze	1 481	5206	5 490	5387	51	41	174	
Kobalt- und Nickelerze	134 686	1286	64 329	614	85	4	151	
Kupfererze	41 866	2718	19 102	1269	336 560	5798	223 654	
Manganerze	1 968 252	9063	1 307 105	5263	70 404	421	48 096	
Schlacken von Erzen	8 927 635	15766	6 851 175	10535	255 649	424	299 313	
Schwefelkies	4 377 322	15044	3 768 168	8738	169 849	329	192 195	
Silbererze	74 492	5690	69 319	5089	—	—	12	
Thomasschlacken	683 054	1902	883 742	1950	1 993 818	6231	1 875 979	
Zinkerze	578 801	5816	480 500	3604	251 919	2267	304 079	
Erze, nicht bes. genannt	35 615	2671	22 767	1708	1 901	143	210	
Gold, gemünzt	507,69	127481	603,55	151117	485,94	122194	829,92	20
„ roh	515,39	143794	629,37	175091	48,50	13551	48,51	
Pagament, Bruchgold, Bruch- silber	444,63	14895	547,93	18082	0,69	23	0,20	
Silber, gemünzt	334,48	2425	401,32	2861	83,22	912	469,32	
„ roh	899,30	7284	1047,70	8303	2940,39	23964	3487,33	2
Flachs u. dgl.	2 336 322	93055	2 742 074	94818	581 747	23387	543 154	2
Getreide und andere Er- zeugnisse des Land- baues	66 456 605	857320	71 721 641	932080	8 274 244	122331	7 768 678	11
Glas und Glaswaaren	141 709	10495	141 437	10420	1 218 855	42596	1 124 272	2
Haare	162 730	57179	152 228	50910	54 791	34225	50 419	2
Häute und Felle	1 193 018	187610	1 367 754	184593	523 359	98317	461 742	8
Holz u. andere Schnitz- stoffe	53 293 286	368953	53 013 042	387771	5 626 462	120747	6 074 987	11
Hopfen	30 715	8663	23 855	9423	76 978	17053	74 276	2
Instrumente, Maschinen	1 504 385	81495	1 011 550	60750	2 832 450	250455	2 322 946	21
Kautschuk und Gutta- percha	151 765	90517	116 266	67797	104 082	77289	68 574	5
Kleider und Leibwäsche	4 174	11838	3 670	10299	103 187	141903	95 973	10
Metalle	849 520	132080	875 792	101889	593 759	127240	549 370	9
Darunter:								
Aluminium	9 220	1798	11 039	2328	2 301	449	1 246	
Antimon, metallisches	14 860	1129	17 288	1176	665	51	896	
Arsen, metallisches	—	—	—	—	168	20	221	
Kupfer, rohes	700 914	104033	732 905	78846	70 614	10395	69 716	
Scheidemünzen, Bruchkupfer	49 922	7013	47 196	4614	52 168	7219	36 356	
Messing und Tombak	20 960	2226	17 326	1365	50 589	5416	56 367	
Nickelmetall	13 912	3339	14 669	3447	2 950	708	2 033	
Quecksilber	5 719	2802	5 603	2381	231	116	973	
Kurze Waaren	8 939	46809	8 286	43800	358 466	141568	334 696	12
Leder und Lederwaaren	116 264	60196	130 826	61158	198 572	166058	173 455	14

	E i n f u h r				A u s f u h r			
	1899		1898		1899		1898	
	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.	hk	1000M.
Wollgarn, Leinwand	231010	31351	254942	31805	148619	26737	128436	22804
Erarische und Kunst-								
gegenstände	57744	44449	53533	41587	183544	139207	180303	135323
erical-, Konditor-								
waren u. dgl.	13959626	691315	13742736	693733	17495936	369921	17958692	374843
Darunter:								
.	751916	9540	689645	8758	966812	19594	910991	18290
ntwein	124209	10025	261773	12728	372706	11464	382018	12114
(ausser Weinhefe) . . .	126	13	138	14	8741	699	8802	748
g, Essigsäure in Fässern	1805	39	1685	35	25283	935	27619	1050
in Flaschen	87	9	25	2	22490	1709	19891	1989
und Most in Fässern . .	594689	34012	567997	32014	134039	9236	130640	9018
umwein	27891	6275	26779	6025	18277	2065	18011	2035
n, ausser Schaumwein . .	6697	1113	6691	1108	79834	10616	79651	10984
ker	11266	402	10980	382	9393067	203559	10325208	212357
anderweitnicht genannt,								
d Fette	7630243	200338	7733010	196785	1758728	34233	1555193	32116
ier und Pappwaaren	427067	15379	431650	14586	1337503	97293	1828025	95915
zwerke	7891	2322	7630	2310	5715	4797	4256	3978
roleum	10763581	97309	10569041	80173	155778	1857	140281	1341
Darunter:								
nkohlentheer-u.Schiefer-								
.	930	9	756	8	88	1	23	0
leum, roh	57853	460	103914	914	54	1	24	0
raffinirt	8971750	72794	8896747	60744	10825	127	12726	137
leumdestillate	81085	1082	56239	326	36656	669	41090	399
ieröle, mineralische . .	1066243	17593	970280	15039	11982	204	13436	215
le und Seidenwaaren	71284	200588	66758	165646	68968	181247	64058	158778
fe und Parfümerien . . .	21221	2412	13491	1924	84430	16668	75155	14157
ne und Steinwaaren	11923023	46259	10939041	37843	6430178	35224	6026930	27935
len u. dgl.	154369437	157939	147238976	132941	165168761	233551	164825143	206292
Darunter:								
nkohlen	86167511	60317	84501493	55771	209245	146	221547	146
.	4625767	10351	3325785	6710	21379849	45962	21331789	40791
nkohlen	62204885	85401	58203322	68950	139431737	180185	139892226	159702
.	113584	98	119547	102	90889	86	88650	80
streu	379475	607	466435	746	34610	69	36849	88
s- und Torfkohlen . . .	878215	1165	622394	662	4022431	7103	3254082	5485
er; Pech; Harze;								
spphalt	2639560	35913	2443798	38159	932855	11503	852860	9872
ere und thierische								
roducte	1823011	175697	1707825	143428	112138	13607	96711	8334
nwaaren	2308757	9506	2383183	8244	4647769	64090	4749556	59661
h	1574122	152252	1493329	150919	133205	17291	164802	18259
	Stück		Stück		Stück		Stück	
chstuch, Wachs-								
usselin; Wachstafft	5321	1004	5036	936	9207	1645	8336	1427
lle u. Wollenwaaren	2441417	559640	2343519	412655	773029	359315	748114	311614
k und Zinkwaaren . . .	239744	12094	243773	10052	667393	37672	677081	31224
n und Zinnwaaren . . .	123581	30796	147165	21602	25833	9118	22451	5826

Sachregister.

A.

Abraumsalze 449.
 Absorptionsthurm 398.
 Abwasser 373.
 Acetylen 98.
 Acetylenbeleuchtung 145.
 Acetylenbrenner 148.
 Acetylenreinigung 146.
 Achatglas 722.
 Admonter 645.
 Aegyptisch Blau 646.
 Aetzkali 461.
 Aetznatron 494.
 Alabaster 762.
 Alabasterglas 720.
 Alaun 628.
 Alaunerde 629.
 Alaunschiefer 628.
 Alfenide 256.
 Alkalihydrat 527, 535, 549.
 Alkalimetalle 337.
 Alkalinitrit 571.
 Alkalipercarbonate 558.
 Alkalipersulfate 560.
 Alpaca 256.
 Aluminium 342.
 Aluminiumacetat 633.
 Aluminiumapparate 351.
 Aluminiumbronze 344.
 Aluminiumelektrolyse 343.
 Aluminiumlegierungen 350.
 Aluminiumloth 349.
 Aluminiumproduction 354.
 Aluminiumreduction 351.
 Aluminiumsulfat 630.
 Aluminiumthiosulfat 633.
 Aluminiumverbrennungs-
 wärme 352.
 Amalgamation 282.
 Ammoncarbonat 438.
 Ammoniak 427.
 — a. Kokereien 24.
 Ammoniakgelatine 603.
 Ammoniaklösung 428.
 Ammoniak soda 483, 493.
 Ammonit 602.

Ammoniumnitratsprengstoff
 584, 601.
 Ammoniumperchloratspreng-
 stoff 585.
 Ammoniumpersulfat 560.
 Ammonnitrat 438.
 Ammonnitrit 438.
 Ammonperchlorat 438.
 Ammonsulfat 437.
 Amvis 602.
 Amykos 624.
 Amylacetatlampe 132.
 Annalin 639.
 Anoden 159.
 Anodenkupfer 239.
 Anodenschlamm 248, 252.
 Anthracit 19.
 Antigrisou 603.
 Antimon 313.
 Antimonblei 263.
 Antimonelektrolyse 315.
 Antimonfluorid 641.
 Antimonlegierungen 316.
 Antimonoxyd 641.
 Antimonpentasulfid 640.
 Antimonzinnobor 641.
 Argandbrenner 140.
 Argentan 234.
 Arnaudonsgrün 663.
 Arrastras 284.
 Arsen 317.
 Arsenglas 317.
 Arsenigsäure 317.
 Arsensäure 318, 641.
 Aseptin 624.
 Astralit 718.
 Auerbrenner 143.
 Auripigment 318.
 Austenit 217.
 Aventurin 694, 718.
 Azurit 234.

B.

Backsteine 751.
 Ballistit 599.
 Barilla 466.
 Barymsuperoxyd 668.

Bauxit-Alaun 630.
 Beinglas 720.
 Beleuchtung 130.
 Beleuchtungsarten, Vergleich
 151.
 Beleuchtungskosten 153.
 Bellit 602.
 Belmontin 118.
 Benzin 118.
 Bessemerschlacke 206.
 Bessemervverfahren 202.
 Bimsstein 774.
 Blattgold 256.
 Bleiarbeit 261.
 Bleichlösungen 551.
 Bleichromat 659.
 Bleientsilberung 265.
 Bleierze 256.
 Bleierzrösten 258.
 Bleifarbenfabriken 655.
 Bleigewinnung, elektr. 263.
 Bleiglätte 266, 649.
 Bleiglanz 256.
 Bleikammern 397, 405.
 Bleikammerprocess 409.
 Bleikrystall 715.
 Bleilegierungen 264.
 Bleioxyd 649.
 Bleipfannen 397.
 Bleipumpe 274.
 Bleiraffinierung, elektr. 263.
 Bleischmelzöfen 257.
 Bleistatistik 264.
 Bleisulfat 652, 654.
 Bleisuperoxyd 650.
 Bleiweiss 651.
 Blenderöstöfen 389.
 Bergblau 645.
 Berieselung 373.
 Bogheadkohle 19.
 Bohnerz 163.
 Borax 267, 624.
 Boronatrocalcit 265, 623.
 Borsäure 623.
 Brauereiwasser 358.
 Braunkohle 17.
 Braunkohlenschweelerei 119.

Braunkohlentheer 120.
 Braunkohlentrocknen 21.
 Braunschweigergrün 645.
 Bremerblau 645.
 Bremergrün 645.
 Brennstoffe 1.
 Brennstoffuntersuchung 6.
 Brennstoffverbrauch für Ce-
 ment 768.
 — für Kalk 763.
 — für Ziegel 756.
 Brennwerthbestimmung 9, 11,
 17, 91.
 Brikkett 22.
 Britanniametall 311.
 Brocate 256.
 Brom 561.
 — elektr. 563.
 Bronze 254.
 Bronzefarben 256.
 Brunnenwasser 356.
 Buntglas 718.

C.

Cadmium 337.
 Cadmiumfarben 649.
 Calciumcarbid 670.
 Calciumcarbidkosten 678.
 Calciumsulfid 394.
 Caliche 566, 568.
 Calorimeter 5, 9, 91.
 Canadol 118.
 Cannelkohle 19.
 Cannonit 594.
 Carbide 668.
 Carbidkohle 213.
 Carbdynamit 587.
 Carbonit 603.
 Carborundum 668.
 Carburirung 92.
 Carnallit 451.
 Carrara 745.
 Cassalgrün 664.
 Casseler Gelb 655.
 Casselmann's Grün 645.
 Cassius-Purpur 643.
 Cellulosehexanitrat 591.
 Cementit 216.
 Cementanalysen 771.
 Cementshärten 771.
 Cementkupfer 243.
 Cementprüfung 772.
 Cementstahl 211.
 Ceresin 119.
 Chamotte 757.
 Chilisalpeter 568.
 Chinasilber 256.
 Chlor 504.
 — a. Chlormagnesium 511.
 — Wärmeverbrauch 524.
 Chloralkali 520, 551.
 Chloralum 633.

Chlorammonium 437.
 Chlorbaryum 668.
 Chlorblei 655.
 Chlorelektrolyse 527, 534, 550.
 Chlorkalium 452.
 Chlorkalk 515.
 Chlorkalkbildung 518.
 Chlornatrium 439.
 Chlorwasserstoff 500.
 Chlorzink 648.
 Chlorzinn 639.
 Chrom 234.
 Chromalaun 664.
 Chromaventurin 719.
 Chromblau 664.
 Chromchlorid 664.
 Chromeisen 223.
 Chromfluorid 664.
 Chromgelb 659.
 Chromgrün 662.
 Chromherstellung 352.
 Chromorange 659.
 Chromphosphate 663.
 Chromroth 659.
 Chromsäureregenerirung 659.
 Chromstahl 224.
 Cloin 585.
 Collodiumwolle 591, 593.
 Coprolithen 619.
 Cordit 599.
 Cyan a. Leuchtgas 89.

D.

Dachsteinglasur 757.
 Dahmenit 602, 604.
 Damascenerstahl 222.
 Dampfheizung 69.
 Dampfkesselfeuerung 61.
 Deacon-Verfahren 507.
 Deltametall 256.
 Denitrirapparat 400.
 Diaphragmen 532.
 Dinasteine 758.
 Dinglergrün 664.
 Dinitrodiphenylamin 596.
 Drucklampen 135.
 Dualin 587.
 Dynamit 587.

E.

Edelsteine, künstliche 717.
 Eis 374.
 Eisenanalysen 176, 180.
 Eisenanlassen 221.
 Eisenarsenid 220.
 Eisencarbide 213, 220.
 Eisenemailiren 724.
 Eisenerze 163.
 Eisenerzeugung 225.
 Eisenerzrösten 164.
 Eisengiesserei 185.
 Eisenguss 189.

Eisenhärtungstheorie 214.
 Eisenhochofen 164.
 Eisenkohlenstoff 213.
 Eisenmennige 666.
 Eisenmikroskopie 215.
 Eisenocker 163.
 Eisenphosphid 220.
 Eisenrennarbeit 163.
 Eisenrückkohlung 209.
 Eisenschlacke 180.
 Eisenschmelzpunkte 223.
 Eisenuntersuchung 184.
 Eisenvitriol 665.
 Eisglas 722.
 Elektrische Beleuchtung 149.
 Elektrische Metallgewinnung
 159.
 Elektroden 530.
 Elektrolyse 527.
 Elektronit 602.
 Email 720.
 Entgasung 31, 82, 693.
 Erdöl 99.
 Erdölchemie 103.
 Erdölgewinnung 101.
 Erdölgühlicht 137.
 Erdöllampen 135.
 Erdölreinigung 109.
 Erdölrückstand 108.
 Erdölverarbeitung 104.
 Erdwachs 118.
 Erze 154.
 Erzrösten 156.
 Explosion 583.

F.

Farben, giftige 666.
 Farberden 666.
 Fayence 748.
 Feldziegelei 756.
 Feuerungbeurtheilung 55, 57.
 Feuerungsroste 59.
 Feuerwerkerei 585.
 Ferrit 215.
 Ferrochrom 226.
 Ferromangan 225.
 Ferronickel 226.
 Filigran 722.
 Filit 597.
 Flächenzelle 133.
 Flammenentfaltung 76.
 Flammifora 602.
 Flaschenglas 692, 713.
 Fleckwasser 118.
 Flintenschrot 264.
 Flinz 163.
 Fluorantimon 641.
 Flusseisen 196.
 Flusseisenwaaren 197.
 Flussverunreinigung 373.
 Flusswasser 357.
 Forcite 603.

Forelleneisen 183.
 Forsunka 107.
 Fortschauflerofen 319.
 Frischbirne 202.
 Frischprocess 192.
 Frischstahl 210.
 Fulmicoton 587.

G.

Galvanoplastik 253.
 Galvanostegie 253.
 Garkupfer 235.
 Garnierit 228, 230.
 Gasanalysen 40, 45, 50, 55, 79.
 Gasbeleuchtung 139.
 Gaserzeuger 39, 79.
 Gasfeuerung 71.
 — für Ziegel 754.
 Gasglühlicht 143.
 Gasöl 124.
 Gasolin 113, 118.
 Gasreinigung 86.
 Gasreinigungsmasse 88.
 Gasschwefel 379.
 Gattiren 157.
 Gelatinedynamit 592.
 Gelböl 120.
 Gelignit 603.
 Generatoren 38, 79.
 Generatorgas 37, 40, 50, 79.
 Generatorgasfeuerung 72.
 Gentile's Grün 646.
 Gerätheglas 715.
 Gerbstahl 211.
 Giessereiroheisen 183, 188.
 Glas 687.
 — f. Thermometer 3.
 Glasätzen 722.
 Glasfärben 694, 718.
 Glasfehler 708.
 Glashäfen 698.
 Glaslöslichkeit 691.
 Glasmalerei 720.
 Glasöfen 699.
 Glasperlen 722.
 Glasscheiben 710.
 Glasschmelzen 707.
 Glasspiegel 711.
 Glasur 739.
 Glaszusammensetzung 688.
 Glaubersalz 465.
 Glockenmetall 254.
 Gloverthurm 400.
 Glühlichttheorie 144.
 Gold 293.
 — m. Cyankalium 296.
 Goldamalgam 294.
 Goldbronze 304.
 Goldchloration 294.
 Goldelektrolyse 297.
 Goldlegirungen 303.
 Goldprobe 304.

Goldproduction 303.
 Goldpurpur 643.
 Goldrubin 695, 718.
 Goldsalz 644.
 Goldscheidung 299.
 Goldschwefel 640.
 Goldseifen 293.
 Goudron 126.
 Gradirwerk 445.
 Grauguss 190.
 Grisoutit 603.
 Grude 120.
 Grünspan 646.
 Guanidinnitrat 595.
 Guano 615.
 Guignetsgrün 663.
 Gusseisen 187.
 Gussstahl 211.
 Gyps 760.

H.

Hämatinon 694, 718.
 Haloklastit 584.
 Hamburger Weiss 654.
 Hartblei 263.
 Hartglas 714.
 Hartguss 190.
 Hartsalz 451.
 Hefnerlicht 132.
 Hellhoffit 606.
 Herdfrischen 193.
 Herdschmelzverfahren 197.
 Hochofen 164.
 Hochofenbetrieb 172.
 Hochofenflugstaub 178.
 Hochofengase 165, 177.
 Hochofengasverwerthung 179.
 Hochofenschlacke 180.
 Hochofenwärme 175.
 Höllenstein 644.
 Holländisch Weiss 654.
 Holz 10.
 Holzbrennwerth 11.
 Holzentgasen 11.
 Holzessig 16.
 Holzgas 94.
 Holzkohle 12, 16.
 Holzkohlenhochofen 164.
 Holznitrocellulose 597.
 Holzzuwachs 1.
 Hyalith 719.
 Hypochloritbildung 552.

I. (J.)

Indurit 597.
 Javellelauge 520.
 Jod 564, 569.
 Jutenitrit 591.

K.

Kachelöfen 70.
 Kälte 374.

Kainit 451.
 Kalialaun 629.
 Kalilauge 641.
 Kalisalze 449.
 Kalium 338.
 Kaliumcarbonat 454, 460.
 Kaliumchlorat 521.
 — elektrisch 554.
 Kaliumdichromat 658.
 Kaliumnitrat 569.
 Kaliumpermanganat 664.
 Kaliumpersulfat 560.
 Kaliumsalpeter 569.
 Kaliumsulfat 453.
 Kalk 762.
 — hydraulisch 766.
 Kalkblau 646.
 Kalkbrei 766.
 Kalklicht 145.
 Kalkmilch 766.
 Kalkofen 763.
 Kammersäure 405.
 Kanonenmetall 254.
 Karatirung 303.
 Kelp 458, 564.
 Kerosin 115.
 Kerzen 128.
 Kerzenbeleuchtung 133.
 Kesselspeisewasser 357.
 Kiesabbrände z. Kupfer 243.
 Kieselguhrdynamit 587.
 Kieserit 451.
 Kiesröstöfen 387.
 Kilowatt 150.
 Kleinbessemerei 206.
 Klinker 756.
 Knallanilin 606.
 Knallgaslicht 145.
 Knallquecksilber 606.
 Knochenmehl 616.
 Kobaltbronze 227.
 Kobaltfarben 227.
 Kobaltgewinnung 227.
 Kobaltgrün 227.
 Kobaltspeise 228.
 Kobaltultramarin 227.
 Kochsalz 439.
 Königsblau 228.
 Königsgelb 318.
 Kohlencarbonit 605.
 Kohlensäure 678.
 Kohlenstaubfeuerung 64.
 Kohlenziegel 22.
 Kohlungsstahl 211.
 Kokereibenzol 29.
 Kokereigas 29.
 Koks 22, 33.
 Kokshochofen 165.
 Koksofen 22.
 Kokstheer 24.
 Korund 353.
 Kraftgas 44.

Kryolithglas 721.
 Kryolithsoda 494.
 Kryoliththonerde 629.
 Kupellation 304.
 Kupfer 234.
 Kupferamalgam 256.
 Kupferbessemern 240.
 Kupferelektrolyse 239, 247.
 Kupfererze 234.
 Kupferindig 646.
 Kupferkies 234.
 Kupferlegirung 254.
 Kupfermangan 227.
 Kupfermünzen 256.
 Kupfernickel 231.
 Kupferproduction 254.
 Kupferraffiniren, elektrisch 248.
 Kupferschiefer 234.
 Kupferschmelzöfen 235.
 Kupferstein 235, 237.
 Kupferverbrauch 237.
 Kupfervitriol 239, 644.
 Kupolofen 186.
 Kupolofengase 187.
 Kynit 603.

L.

Lagermetall 264.
 Lampen 134.
 Lasurstein 633.
 Lech 235.
 Lecksalz 447.
 Leuchtgas 32, 77, 82.
 Leuchtgasbrennwerth 36.
 Leuchtgasheizung 70.
 Leuchtgasherstellung 32, 74, 78.
 Leuchtgasuntersuchung 90.
 Lichtgiesserei 129.
 Lichtmessung 131.
 Lichtstärke 133.
 Lichtstrom 133.
 Lignit 18.
 Ligroin 117.
 Lithium 341.
 Lithofracteur 587.
 Lithopone 648.
 Lucin 139.
 Luftheizung 69.
 Luftmörtel 766.
 Luftverflüssigung 683.

M.

Magistral 284.
 Magnesium 354.
 Magnesiumlicht 145.
 Malachit 234.
 Manganbronze 227.
 Mangandarstellung 225.
 Manganfarbe 665.
 Manganneusilber 227.
 Mangansilicium 227.

Manganstahl 224.
 Mangansuperoxyd 505.
 Martensit 215.
 Martinofen 198.
 Massicot 649.
 Massud 107.
 Mehlkalk 766.
 Meiler 12.
 Melassepotasche 456.
 Mellinit 606.
 Mennige 650.
 Mercuridfulminat 606.
 Messing 254.
 Metalle mit Aluminium 352.
 Metalleigenschaften 160.
 Metallfestigkeit 161.
 Metallgewinnung 154.
 Metallhärte 160.
 Mineralblau 645.
 Mineralgrün 645.
 Mineralschmieröl 111, 116.
 Mineralwasser 371.
 Mischgas 44.
 Mitisguss 196.
 Mörtel 760.
 Molybdänstahl 224.
 Monacit 667.
 Mondglas 710.
 Mosaikglas 696.
 Musivgold 639.

N.

Naphta 113.
 Natrium 338.
 Natriumaluminat 629, 633.
 Natriumbicarbonat 499.
 Natriumbisulfit 394.
 Natriumcarbonat 466, 494.
 Natriumchlorat 522.
 — elektrisch 555.
 Natriumdichromat 655.
 Natriumelektrolyse 339.
 Natriumhypochlorit 521.
 Natriumnitrat 568.
 Natriumnitrit 570.
 Natriumsalpeter 568.
 Natriumstannat 640.
 Natriumsulfat 462.
 Natriumsuperoxyd 498.
 Natriumthiosulfat 394.
 Natronelektrolyse 534, 549.
 Natronlauge 498.
 Natronsee 465.
 Naturgas 102.
 Neapelgelb 640.
 Neftgil 118.
 Nernstlicht 150.
 Neusilber 231, 254.
 Neuwiederblau 646.
 Nickel 228.
 Nickelbessemern 229.
 Nickelkohlenoxyd 232.

Nickelstahl 220, 223.
 Nickeltiegel 234.
 Nitrobenzolsprengstoff 595.
 Nitrocatactine 606.
 Nitrocellulose 587, 591.
 Nitroglycerin 585.
 Nitroguanidin 595.
 Nitrokresol 596.
 Nitronaphtol 596.
 Nitropentaerythrit 595.
 Nitrophenol 596.
 Nitrostärke 593.

O.

Ocker 666.
 Oelblau 646.
 Oeldampfbrenner 137.
 Oelgas 95.
 Ofenheizung 66.
 Opalglas 720.
 Operment 318.
 Ozokerit 118.
 Ozon 684.

P.

Panklastit 606.
 Paraffin 118.
 — aus Erdöl 115.
 Paraffinkerzen 128.
 Parian 745.
 Patioproces 285.
 Pattinsoniren 266, 276.
 Pembrit 602.
 Pentanitrostärke 594.
 Percarbonate 558.
 Perchlorate 558.
 Perlit 216.
 Perlweiss 654.
 Persulfate 559.
 Perusalpeter 568.
 Petroklastit 584.
 Petroleum 100.
 Petroleumäther 118.
 Petroleumlampen 135.
 Phönix 603.
 Phosphor 608.
 Phosphorbronze 255.
 Phosphorit 617.
 Photometer 132.
 Physik 640.
 Pikrinsäure 596.
 Pinksalz 640.
 Plastomenit 594.
 Platin 305.
 Platinschwamm 306.
 Platintiegel 307.
 Plattenthurm 400.
 Plumbate 650.
 Porpora 694.
 Portlandcement 767.
 Porzellan 736.
 Porzellanbrenner 742.

Porzellanmalerei 743.
 Potasche 454, 459.
 Potentit 606.
 Poudrette 615.
 Progressit 602.
 Promethen 584.
 Presskohlen 21.
 Puddelprocess 194.
 Pulver, rauchschwaches 596.
 Pulverfabrikation 578.
 Pulverprobe 585.
 Pulververbrennung 581.
 Putzöl 124.
 Puzzolancement 182, 775.
 Puzzolane 774.
 Pyritabbrände z. Eisen 163.
 Pyritschwefel 379.
 Pyrodiolit 584.
 Pyroschwefelsäure 395.
 Pyroxylin 587.

Q.

Quarzziegel 759.
 Quecksilber 318.
 Quecksilberchlorid 644.
 Quecksilberoxyd 644.
 Quecksilberstatistik 328.
 Quellwasser 356.

R.

Raffinadkupfer 238.
 Raschetteöfen 235.
 Rauch 53.
 Rauschgelb 318.
 Rauschroth 318.
 Realgar 318.
 Reductionswärme 156.
 Regenerativgasbrenner 140.
 Regenwasser 355.
 Reichblei 269.
 Reichslampe 136.
 Reisglas 720.
 Rennstahl 210.
 Retortenofen 74, 80.
 Rhexit 603.
 Rhigolen 118.
 Rhusma 318.
 Rhyolan 118.
 Riflit 597.
 Ringofen 752.
 Rinmann-Grün 227.
 Roburit 602, 604, 606.
 Röstgase 391.
 Röstöfen 386.
 Röstzuschläge 157.
 Roheisen 163, 183.
 Roheisenmischer 207.
 Romancement 767.
 Rosirsalz 640.
 Rothguss 256.
 Rothlauge 471.
 Rubinglas 694.

Rubinschwefel 318.
 Rüböllampen 134.

S.

Sächsischgrün 227.
 Säureheber 502.
 Safflor 227.
 Salicor 466.
 Salinen 439.
 Salmiak 436.
 Salpeter-Jod 565.
 Salpeterplantagen 569.
 Salpetersäure 572.
 Salpetersäuregefahren 578.
 Salpetersäuregehalt 577.
 Salzdenaturirung 447, 448.
 Salzsäure 500.
 Salzsäuregehalt 503.
 Salzsoole 439.
 Salzverbrauch 447.
 Santorin 775.
 Sassolin 623.
 Sauerstoff 680.
 Scharmotte 757.
 Scheele's Grün 645.
 Scherbenkobalt 317.
 Schieferöl 126.
 Schieferweiss 654.
 Schiessbaumwolle 587, 592.
 Schiessbaumwolleprüfung 592.
 Schiesspulver 578.
 Schlacken 158.
 Schlackenanalysen 187.
 Schlackenverwerthung 182.
 Schlackenwolle 183.
 Schlipfesches Salz 640.
 Schmiedeisen 191.
 Schmiedeisenbestandtheile 195.
 Schmieröl 112, 116.
 Schnittbrenner 140.
 Schnitzergrün 663.
 Schönit 451.
 Schornstein 60.
 Schwarzkupfer 235, 247.
 Schwarzvitriol 665.
 Schwefel 377.
 Schwefelantimon 640.
 Schwefelchlorür 386.
 Schwefelkohlenstoff 382.
 Schwefelrubin 719.
 Schwefelsäure 395.
 Schwefelsäureanhydrid 423.
 Schwefelsäurebildung 407.
 Schwefelsäureconcentration 413, 421.
 Schwefelsäuregehalt 425.
 Schwefelwasserstoff 380.
 Schwefligsäure 386.
 — flüssig 393.
 Schweinfurtergrün 646.
 Schwemmstein 774.

Seesalz 439.
 Seifenstein 494.
 Semilor 256.
 Sicherheitssprengstoffe 601.
 Sideringelb 664.
 Silberblick 265, 273.
 Silberelektrolyse 274, 279.
 Silbererze 265.
 Silberfeinbrennen 290.
 Silbergewinnung 265.
 Silberlegirungen 292.
 Silbermünzen 292.
 Silbernitrat 644.
 Silberproduction 291.
 Silberraffiniren 272, 281.
 Silberschlamm 282.
 Silberspiegel 712.
 Siliciumeisen 188.
 Smalte 227.
 Soda 465.
 Sodaanalyse 471.
 Sodakosten 493.
 Sodakrystalle 473.
 Sodalaugen 468.
 Sodaofen 466.
 Sodarückstände 474, 483.
 Sodaschmelze 466.
 Sodaverbrauch 500.
 Solaröl 120.
 Solaröllampen 135.
 Sonnenwärme 2.
 Spiegel 711.
 Spiegeleisen 183.
 Spiessglanz 313.
 Spiritusbeleuchtung 138.
 Sprenggelatine 592.
 Sprengöl 585.
 Sprengstoffe 578.
 Sprengstoffsicherheit 585, 592.
 Sprengstofftheorie 583.
 Spurstein 235.
 Stahl 210.
 Stahlgießen 212.
 Stahlkohlenstoff 212.
 Stahlstickstoff 223.
 Steine, feuerfeste 757.
 Steinkohle 18.
 Steinkohlenentgasung 22, 32, 34, 82.
 Steinkohlenleuchtgas 32, 74, 78, 82.
 Steinsalz 439.
 Steinzeug 745.
 Sterrometalle 256.
 Stickstoffwasserstoff 595.
 Strass 717.
 Studirlampe 135.
 Stupp 322.
 Sublimat 644.
 Sudburyerze 231.
 Sulfat 462.

Sulfopone 648.
 Superphosphat 617, 621.
 Sylvinit 451.

T.

Tafelglas 709.
 Talmi 304.
 Tangsoda 466.
 Terracotta 751.
 Tetranitrostärke 594.
 Theer 24, 34.
 Theerfeuerung 65, 82.
 Theervergasung 81.
 Thermometer 2.
 Thiosulfatlaugerei 287.
 Thomaseisen 184.
 Thomasschlacke 200, 208.
 Thomasschlackedünger 622.
 Thonanalysen 726.
 Thonbrennöfen 747.
 Thonerdehydrat 630, 633.
 Thonerdesulfat 630.
 Thonfärbungen 729.
 Thonfeuerfestigkeit 731.
 Thongeschichte 735.
 Thonwaaren 726.
 Thorerdeglühstrümpfe 143.
 Thornitrat 667.
 Tiegelstahl 220, 222.
 Tinaprocess 284.
 Töpfergeschirr 751.
 Tombak 256.
 Tonit 606.
 Topasglas 719.
 Torf 16.
 Torfbrennwerth 17.
 Torfgas 94.
 Trass 774.
 Treibherd 265.
 Tricalciumphosphat 617.
 Trinitroanilin 595.
 Trinitrobenzolsprengstoff 595.
 Trinkwasser 357.
 Trona 465.
 Turner's Gelb 655.

U.

Ultramarin 633.
 Ultramaringrün 637.
 Ultramarinroth 637.
 Ultramarinviolett 637.
 Umbra 18.
 Urao 465.

V.

Vanadinstahl 224.
 Varech 458, 466, 564.
 Vaseline 118.
 Venetianer Weiss 654.
 Verbrennung 52.
 Verdampfungswärme 377.
 Vergasung 37.
 Vergolden 304.
 Verkohlung 10.
 Versilbern 292.
 Verzinnen 311.
 Victoriacement 775.
 Vitriolöl 395.
 Vixorit 595.

W.

Wachskerzen 133.
 Wärmeleitung 70.
 Wärmemessung 2.
 Waschgold 293.
 Washoeprocess 285.
 Wasser 355.
 Wasserdestillation 367.
 Wasserenteisung 365.
 Wasserfilter 362.
 Wassergas 48.
 — carburirt 93.
 Wassergasbeleuchtung 145.
 Wasserglas 709.
 Wasserleitung 371.
 Wasserreinigung 362.
 Wasserstoffbeleuchtung 145.
 Wasserstoffsperoxyd 685.
 Wedgwood 745.
 Weinflaschen 713.
 Weissblech 311.

Weldon-Verfahren 505, 526.
 Werkblei 259.
 Westfalit 602, 604.
 Wetterdynamit 603.
 Winderhitzer 165.
 Wismuth 312.
 Wolfram 234.
 Wolframeisen 223.
 Wolframstahl 224.
 Wolfstahl 210.
 Wollschweiss 459.
 Wood's Legirung 337.
 Wootz 222.

Z.

Zaffer 217.
 Ziegel 751.
 Ziegelbrennen 753.
 Ziegelsteinbeurtheilung 757.
 Zimmerheizung 65.
 Zink 328.
 Zinkanalyse 336.
 Zinkanhydrit 648.
 Zinkbaryt 648.
 Zinkblende 328.
 Zinkchromat 663.
 Zinkelektrolyse 331.
 Zinkgelb 663.
 Zinkgrün 663.
 Zinkschaum 273.
 Zinkstatistik 336.
 Zinkstaub 329.
 Zinkvitriol 648.
 — harzer 259.
 Zinkweiss 647.
 Zinn 307.
 Zinnchlorid 640.
 Zinnfolie 311.
 Zinnober 319, 644.
 Zinnraffiniren 309.
 Zinnsalz 639.
 Zinnschmelzen 307.
 Zinnseife 307.
 Zündhölzer 613.
 Zündhütchen 607.
 Zündmittel 612.

Leipzig,
Walter Wigand's Buchdruckerei.

Verlag von Otto Wigand in Leipzig.

Jahresbericht
über die Leistungen
der
Chemischen Technologie

mit besonderer Berücksichtigung
der
Elektrochemie und Gewerbestatistik

für das Jahr

1 9 0 1.

XLVII. Jahrgang oder Neue Folge XXXII. Jahrgang.

I.—XXV. Jahrgang bearbeitet von R. v. WAGNER.

Fortgesetzt von

Dr. Ferd. Fischer.

1. Abtheilung: Unorganischer Theil.

Mit 230 Abbildungen. Preis 14 Mark.

2. Abtheilung: Organischer Theil.

Mit 59 Abbildungen. Preis 14 Mark.

Der Inhalt der einzelnen Abtheilung ist folgender:

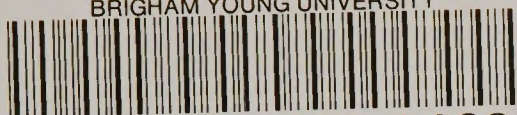
Unorganischer Theil: I. Gruppe: Chem. Technologie der Brennstoffe. II. Gruppe: Chemische Metallurgie. III. Gruppe: Glas, Thon, Cement, Kalk. IV. Gruppe: Chemische Fabrikindustrie; unorganisch, V. Gruppe: Apparate.

Organischer „ I. Gruppe: Chem. Fabrikindustrie; organisch. II. Gruppe: Nahrungs- und Genussmittel. III. Gruppe: Faserstoffe, Färberei. IV. Gruppe: Sonstige organisch-chemische Gewerbe.

In jedem seiner Jahrgänge bringt dieses bekannte Werk eine vollständige Uebersicht über alles Wissenswerthe, über alle Ereignisse eines Jahres auf chemisch-technologischem Gebiete; es ist ein Jahrbuch, in welchem die Resultate der chemisch-technologischen Forschungen und Erfahrungen niedergelegt werden, und sollte zur Förderung der chemischen Industrie weder auf dem Tische des **Technikers** und **Fabrikanten** noch des **Gelehrten** fehlen.

Diese Jahresberichte sind nicht nur orientirende Führer auf dem Gebiete der chemischen Technologie, sondern auch hervorragende **Nachschlagewerke**, deren Werth ein bleibender ist. **Gewerbliche Vereine, Museen und Bibliotheken** werden ihren Besuchern kaum ein werthvolleres Werk zur Verfügung stellen können.

BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY



3 1197 21872 1162

